



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA**

**PPGEC – Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil**

**RONALDO PILAR**

**AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE POZOLÂNICA DA CINZA  
PESADA MOÍDA EM PASTAS DE CIMENTO PORTLAND**

Dissertação submetida ao  
Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Civil da Universidade  
Federal de Santa Catarina.

Orientador: Prof. Dr. Wellington  
Longuini Repette

Florianópolis, SC  
2012

Catálogo na fonte elaborada pela biblioteca da  
Universidade Federal de Santa Catarina



Ronaldo Pilar

# **AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE POZOLÂNICA DA CINZA PESADA MOÍDA EM PASTAS DE CIMENTO PORTLAND**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestre”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil.

Florianópolis, 20 de abril de 2012.

---

Prof. Roberto Caldas Andrade Pinto, Ph.D  
Coordenador do Curso

## **Banca Examinadora:**

---

Prof. Dr. Wellington Longuini Repette  
Orientador  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof. Ph.D Roberto Caldas Andrade Pinto,  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof. Dr. Dachamir Hotza,  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof. Dr. Geraldo Cechella Isaia,  
Universidade Federal de Santa Maria

Este trabalho é dedicado aos meus  
Pais, Jonoval e Jacira Pilar, com todo  
o carinho.

## AGRADECIMENTOS

Muitas pessoas e instituições foram essenciais para o término desse trabalho e gostaria de agradecê-las.

Ao professor Wellington Longuini Repette, pela sua orientação e incentivo durante a realização deste trabalho.

Aos meus pais, Jacira e Jenoval, e a minha noiva, Rudiele, pelo apoio, confiança e compreensão.

Aos professores Dachamir Hotza e Roberto Caldas Pinto, pelas importantes contribuições e sugestões para o desenvolvimento do trabalho.

Aos professores Geraldo Isaia e Valdecir Quarcioni, pelas dúvidas sanadas por e-mail e pela atenção dispensada.

Ao grupo Nanotec, em especial ao Lucas e ao Nilton, pela essencial ajuda nas atividades experimentais desse trabalho.

Aos amigos do GTec, pela ajuda, horas de descontração e amizade de sempre.

À empresa Tractebel Energia pelo apoio a essa pesquisa e pela disponibilização da cinza pesada utilizada neste trabalho.

À empresa Blocolit do grupo Votorantim pela doação do cimento empregado nos estudos.

Ao CNPq, pelo indispensável apoio financeiro.

Por último, mas não menos importante, a Deus, pelas oportunidades que me concedeu, pela família que me deu e pelas pessoas que colocou no meu caminho.

## RESUMO

O uso de adições minerais finamente moídas em substituição parcial do clínquer é prática comum na produção de cimento Portland. Normalmente estas substituições estão amparadas por razões técnicas, econômicas e ambientais. Embora já se tenha conhecimento de uma vasta gama de materiais que possuem propriedades pozolânicas, ainda existem alguns com grande disponibilidade, porém com pouco estudo de seu comportamento como uma adição, como é o caso da cinza pesada gerada pela queima do carvão mineral nas usinas termoeletricas. Dentro deste contexto, este trabalho teve como escopo avaliar a pozolanicidade da cinza pesada moída em pastas de cimento Portland CP V ARI, para três granulometrias distintas, em teores de substituição ao cimento de 10, 30 e 50%. Todas as análises foram realizadas em pastas para as relações água/materiais secos de 0,35 e 0,40. Os ensaios realizados foram termogravimetria, calorimetria de condução, resistência mecânica, módulo estático de elasticidade à compressão e índice de atividade pozolânica pelo método Chapelle modificado. O presente estudo evidenciou o potencial da cinza pesada como uma adição ao clínquer Portland para composição dos cimentos pozolânicos, principalmente, referente à resistência mecânica aos 91 dias de hidratação. Os demais ensaios, apesar de não comprovarem a ação pozolânica, mostraram o aumento do grau de hidratação das pastas com a incorporação de cinza pesada moída aos 28 e 91 dias.

Palavras-chave: Cinza Pesada. Pozolana. Chapelle.

## **ABSTRACT**

It is a common practice in production of cement, the addition of finely ground minerals to partially replace clinker in Portland cement. These additions are normally supported by technical, economic or even environmental requirements. Although a wide variety of these materials having such characteristics has been known, there are some largely available materials not fully understood on their properties as admixture, like the bottom ash generated as waste in Power Plants. Within this context, this study was aimed to evaluate the pozzolanic bottom ash from Power Plants ground in Portland Cement CP V ARI pastes, for three different particle sizes, to replace 10, 30 and 50% cement content. All analyses were carried out in pastes for two water/dry materials rate of 0.35 and 0.40. The tests performed were: thermogravimetry, calorimetry conduction, mechanical strength and static modulus of elasticity to compression; and pozzolanic activity index by the modified Chapelle method. The present study showed the potential of the bottom ash, as an admixture to Portland Cement clinker, in the pozzolanic cement composition, primarily with regard the mechanical strength on the 91 days of hydration. Although other tests did not verify the pozzolanic effect, they could demonstrate an increase on the degree of hydration of pastes incorporated with the ground ash, on their results at 28 and 91 days after casting.

Key-words: Bottom Ash. Pozzolanic. Chapelle.

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação do cimento Portland. ....	26
Tabela 2: Classificação das adições minerais para concreto estrutural. ....	28
Tabela 3: Exigências químicas para os materiais pozolânicos. ....	29
Tabela 4: Exigências físicas para os materiais pozolânicos. ....	30
Tabela 5: Principais compostos do cimento Portland. ....	37
Tabela 6: Características físicas dos cimentos com adição pozolânica e o cimento utilizado nesta pesquisa. ....	52
Tabela 7: Ensaios realizados em pastas nas respectivas idades de hidratação. ....	54
Tabela 8: Caracterização química e física do cimento CP V ARI. ....	55
Tabela 9: Valores percentuais da distribuição granulométrica do cimento ....	56
Tabela 10: Composição química (óxidos) das cinzas pesadas moída fina (CPMF) e moída grossa (CPMG) ensaiadas pelo método de fluorescência de Raios-X (FRX). ....	59
Tabela 11: Número de bolas de aço utilizadas no processo de moagem da cinza pesada com seus valores respectivos de diâmetro e massa. ....	61
Tabela 12: Tempo necessário para produção dos lotes de 18 kg de cinza pesada moída. ....	65
Tabela 13: Valores percentuais da granulometria dos lotes de cinza 4, 8 e 11 ciclos de moagem e do cimento CP V ARI, obtidos por granulometria a laser. ....	65
Tabela 14: Limite para relação água/aglomerante sem que houvesse exsudação das pastas com cinzas 4, 8 e 11 ciclos com teores de substituição 10, 30 e 50% e referência (cimento puro). ....	67
Tabela 15: Quantidade de materiais usados na dosagem das pastas com cinza 4 e 8 ciclos para os teores de 10, 30 e 50% de substituição e referência (cimento puro) para relação a/ag 0,35. ....	67
Tabela 16: Quantidade de materiais usados na dosagem das pastas com cinza 4, 8 e 11 ciclos para os teores de 10, 30 e 50% de substituição e referência (cimento puro) para relação a/ag 0,35 e 0,40. ....	67
Tabela 17: Fenômenos térmicos característicos observados no aquecimento de pastas de cimento em atmosfera inerte. ....	77



Tabela 18: Resultados numéricos relativos às curvas de fluxo de calor liberado e calor liberado, referente em massa de cimento e aglomerante, para o período de indução e aceleração o pico pós-indução.....	83
Tabela 19: Resultados numéricos relativos às curvas de fluxo de calor liberado e calor liberado, referente em massa de cimento e aglomerante, para o período de desaceleração do pico pós-indução.....	86
Tabela 20: Teores de perda de massa corrigidos para massa residual, pasta Ref. 0,35.....	92
Tabela 21: Teores de perda de massa do cimento CP V ARI.....	92
Tabela 22: Teores de perda de massa, corrigido a carbonatação, para pasta Ref. 0,35.....	92
Tabela 23: Teores de perda de massa para pasta 50% 11C. 0,35.....	93
Tabela 24: Teores de perda de massa, corrigido a carbonatação, para pasta 50% 11C. 0,35.....	93
Tabela 25: Percentuais relativos aos teores encontrados na pasta Ref. 0,35.....	95
Tabela 26: Valores percentuais de granulometria dos lotes de cinza 4, 8 e 11 ciclos de moagem, obtidos por granulometria a laser.....	100
Tabela 27: Percentual correspondente à fração vítrea da cinza volante consumida no ensaio acelerado Chapelle.....	101
Tabela 28: Variação percentual da resistência à compressão das pastas com cinza pesada moída, em relação às pastas referência, para relação a/ag 0,35.....	102
Tabela 29: Variação percentual da resistência à compressão para as pastas com 10% de substituição de cimento por cinza pesada moída, em relação a pastas referência, para relação a/ag igual a 0,40. ....	103
Tabela 30: Ordem crescente de valor de módulo de elasticidade, destacando as médias que se diferem conforme Teste de Duncan. ....	105
Tabela 31: Teores de perda de massa, corrigidos a carbonatação, para pasta Ref. 0,35.....	119
Tabela 32: Teores de perda de massa, já corrigidos para massa residual, para pasta 10% 4C. 0,35.....	119
Tabela 33: Teores de perda de massa, corrigidos a carbonatação, para pasta 10% 4C. 0,35.....	119

Tabela 34: Teores de perda de massa, já corrigidos para massa residual, para pasta 30% 4C. 0,35.....	119
Tabela 35: Teores de perda de massa, corrigidos a carbonatação, para pasta 30% 4C. 0,35. ....	120
Tabela 36: Teores de perda de massa, já corrigidos para massa residual, para pasta 50% 4C. 0,35.....	120
Tabela 37: Teores de perda de massa, corrigidos a carbonatação, para pasta 50% 4C. 0,35. ....	120
Tabela 38: Teores de perda de massa, já corrigidos para massa residual, para pasta 10% 8C. 0,35.....	120
Tabela 39: Teores de perda de massa, corrigidos a carbonatação, para pasta 10% 8C. 0,35. ....	121
Tabela 40: Teores de perda de massa, já corrigidos para massa residual, para pasta 30% 8C. 0,35.....	121
Tabela 41: Teores de perda de massa, corrigidos a carbonatação, para pasta 30% 8C. 0,35. ....	121
Tabela 42: Teores de perda de massa, já corrigidos para massa residual, para pasta 50% 8C. 0,35.....	121
Tabela 43: Teores de perda de massa, corrigidos a carbonatação, para pasta 50% 8C. 0,35. ....	122
Tabela 44: Teores de perda de massa, já corrigidos para massa residual, para pasta 10% 11C. 0,35.....	122
Tabela 45: Teores de perda de massa, corrigidos a carbonatação, para pasta 10% 11C. 0,35. ....	122
Tabela 46: Teores de perda de massa, já corrigidos para massa residual, para pasta 30% 11C. 0,35.....	122
Tabela 47: Teores de perda de massa, corrigidos a carbonatação, para pasta 30% 11C. 0,35. ....	123
Tabela 48: Teores de perda de massa, já corrigidos para massa residual, para pasta 50% 11C. 0,35.....	123
Tabela 49: Teores de perda de massa, corrigidos a carbonatação, para pasta 50% 11C. 0,35. ....	123
Tabela 50: Teores de perda de massa, corrigidos a carbonatação, para pasta Ref. 0,40.....	123

Tabela 51: Teores de perda de massa, já corrigidos para massa residual, para pasta 10% 4C. 0,40.....	124
Tabela 52: Teores de perda de massa, corrigidos a carbonatação, para pasta 10% 4C. 0,40.....	124
Tabela 53: Teores de perda de massa, já corrigidos para massa residual, para pasta 10% 8C. 0,40.....	124
Tabela 54: Teores de perda de massa, corrigidos a carbonatação, para pasta 10% 8C. 0,40.....	124
Tabela 55: Teores de perda de massa, já corrigidos para massa residual, para pasta 10% 11C. 0,40.....	125
Tabela 56: Teores de perda de massa, corrigidos a carbonatação, para pasta 10% 11C. 0,40.....	125

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fluxograma das atividades desenvolvidas no programa experimental.....	24
Figura 2: (a) Diagrama esquemático do desenvolvimento estrutural durante a hidratação do cimento Portland, intervalo do grão anidro até 10 h de hidratação. (b) intervalo de 10 h até 14 dias de hidratação.	
Fonte: Taylor, 1997.....	39
Figura 3: Estrutura do C-S-H ilustrando as ligações entre e ao longo das folhas de silicatos e sua polimerização. Fonte: Cascudo et al. (2007). .	41
Figura 4: Micrografia do silicato de cálcio hidratado em uma pasta de cimento Portland, obtida em um microscópio eletrônico de varredura.	42
Figura 5: Modelo Feldman-Sereda para a estrutura do gel C-S-H de uma pasta de cimento Portland, mostrando as camadas de C-S-H (linhas), as moléculas de água interlamelares (cruzes) e as moléculas de água adsorvidas (círculos) (TAYLOR, 1997). ....	42
Figura 6: Curva esquemática da taxa de liberação de calor durante a hidratação do cimento Portland (adaptado de KIHARA e CENTURIONE, 2005).....	47
Figura 7: Termogravimetria de pastas com 50% de cimento e 50 % de cinza volante entre 1 e 91 dias de hidratação (Fonte: HOPPE FILHO, 2008). ....	49
Figura 8: Fluxograma das patas estudadas. As três granulometrias de cinza pesada moída estão identificadas como o número de ciclos necessários para sua produção com os respectivos percentuais de incorporação de cinza pesada moída.....	53
Figura 9: Distribuição granulométrica a laser do cimento. ....	56
Figura 10: Termogravimetria do cimento CP V ARI.....	57
Figura 11: Comparação da curva granulométrica da cinza in natura com os limites da distribuição granulométrica, para zona ótima, dos agregados miúdos, conforme ABNT NBR 7211 (2009). ....	58
Figura 12: Espectros de Raio-X obtidos para as cinzas pesada moída fina e pesada moída grossa, sendo (Q) quartzo, (M) mulita e (H) hematita (Fonte: REPETTE; DALMORO (2011c)). ....	60

Figura 13: Distribuição das porcentagens retidas das cinzas pesadas moídas com 1, 2, 4, 6, 8 e 11 ciclos de moagem e do cimento CP V ARI, obtidas por granulometria a laser. ....	61
Figura 14: Distribuição das porcentagens passantes acumuladas das cinzas pesadas moídas com 1, 2, 4, 6, 8 e 11 ciclos de moagem e do cimento CP V ARI, obtidas por granulometria a laser. ....	62
Figura 15: Distribuição das porcentagens passantes acumuladas das cinzas 8, 9, 10 e 11 ciclos e cimento CP V ARI, obtidas por granulometria a laser. ....	63
Figura 16: Variação do $d_{50}$ em função do número de ciclos de moagem da cinza pesada moída. ....	63
Figura 17: Distribuição das porcentagens retidas dos lotes de cinzas 4, 8, e 11 ciclos de moagem e do cimento CP V ARI, obtidas por granulometria a laser. ....	64
Figura 18: Distribuição das porcentagens passantes acumula dos lotes de cinza 4, 8 e 11 ciclos de moagem e do cimento CP V ARI, obtidas por granulometria a laser. ....	64
Figura 19: Variação da temperatura dos corpos-de-prova em moldes metálicos e de PVC, moldados com pasta de cimento e pasta com 50% de substituição de cimento por cinza 11 ciclos, mantidos em sala climatizada por aproximadamente 60 horas. ....	69
Figura 20: (a) moldes de borracha; (b) corpos-de-prova de pastas usados para nas análises de TG e dTG aos 91 dias de hidratação. ....	70
Figura 21: Recipiente plástico com os corpos-de-prova sobre a base de brita 19/25 lavada. ....	71
Figura 22: (a) liofilizador; (b) moinho de bola usado na moagem das amostras. ....	72
Figura 23: Representação esquemática da curva Taxa de liberação de calor em função do tempo e critérios para determinação das variáveis. Fonte: Adaptado de Silva (2001). ....	74
Figura 24: Termogravimetria da cinza pesada moída 4, 8, 11 ciclos. ....	77
Figura 25: Suporte para calculo módulo estático de elasticidade à compressão em corpo-de-prova cilíndrico 5 x 10 cm. ....	79
Figura 26: Curvas de calorimetria de condução das pastas analisadas em função da massa de aglomerante. ....	82

Figura 27: Comparação das curvas de calorimetrias de condução para os mesmos teores de substituição de cimento por cinza, referente à massa de aglomerante. ....	84
Figura 28: Calorimetria de condução das pastas analisadas em função da massa do cimento Portland. ....	85
Figura 29: Comparação dos resultados de calorimetrias de condução para os mesmos teores de substituição de cimento por cinza, referente à massa de cimento Portland.....	87
Figura 30: Variação, relativa às pastas referências, para período de indução das pastas com incorporação de cinza pesada moída. ....	89
Figura 31: Percentual do calor total liberado em 72 horas, por grama de cimento Portland, em relação às pastas referência.....	90
Figura 32: Termogravimetria das pastas Ref. 0,35 e 50% 11C. 0,35 para os 7, 28 e 91 dias de hidratação. ....	91
Figura 33: Teor de hidróxido de cálcio e hidratos para as pasta com a/ag 0,35. ....	94
Figura 34: Teor de hidróxido de cálcio e água quimicamente combinada, para as pasta com 10% de substituição de cimento por cinza pesada moída. ....	95
Figura 35: Teor médio de hidróxido de cálcio fixado pela cinza pesada moída 4, 8, e 11 ciclos. ....	97
Figura 36: Índice de atividade pozolânica em função do diâmetro médio das partículas. Fonte: adaptado de CHERIAF et al. (1999). ....	98
Figura 37: Resistência à compressão de pastas com relação a/ag de 0,35, nas idades 7, 28 e 91 dias (referência, pastas com teores de substituição de 10, 30 e 50% , com cinzas 4, 8 e 11 ciclos de moagem). ....	102
Figura 38: Resistência à compressão de pastas para as idades 7, 28 e 91 dias, com relações a/ag 0,35 e 0,40, com 10% de substituição de cimento por cinza 4, 8 e 11 ciclos de moagem e pastas referências....	103
Figura 39: Módulo estático de elasticidade à compressão de pastas com relação a/ag igual a 0,35 aos 91 dias de idade.....	104
Figura 40: Módulo estático de elasticidade à compressão de pastas com relação a/ag igual a 0,35 e 0,40 aos 91 dias de idade. ....	105

Figura 41: Resistência mecânica de pastas de cal e cinza pesada moída ao longo do tempo de hidratação. Fonte: adaptado de CHERIAF et al. (1999). .....	106
Figura 42: Relação entre módulo de estático de elasticidade à compressão e resistência à compressão para todas as pastas estudadas aos 91 dias de hidratação. ....	107

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

a/ag	Relação água/aglomerante
a/c	Relação água/cimento
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANOVA	Análise de Variância
ASTM	American Society for Testing and Materials
CP	Corpo de prova
CP V ARI	Cimento Portland de Alta Resistência Inicial
C-S-H	Silicato de cálcio hidratado
DNER	Departamento Nacional de Estradas e Rodagens
LMCC	Laboratório de Materiais de Construção Civil
NBR	Norma Brasileira
NanoTec	Laboratório de Aplicações de Nanotecnologia em Construção Civil
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina



## SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	21
1.1.	OBJETIVOS.....	23
1.1.1.	Objetivo Geral.....	23
1.1.2.	Objetivos Específicos.....	23
2.	REVISÃO DE LITERATURA.....	25
2.1.	Classificação das Adições Minerais .....	27
2.2.	Efeitos Químicos e Físicos das Adições Minerais.....	28
2.2.1.	Efeitos químicos.....	29
2.2.2.	Efeitos Físicos .....	30
2.3.	Ensaio de Reatividade.....	31
2.4.	Emprego da Cinza Pesada .....	32
2.5.	Cimento Portland.....	35
2.5.1.	Mecanismos de hidratação do cimento Portland.....	35
2.5.2.	Principais constituintes do cimento Portland .....	36
2.5.3.	Teoria de Hidratação do cimento Portland.....	37
2.5.4.	Hidratação das Adições Pozolânicas Presentes no Cimento Portland .....	39
2.5.5.	Sólidos na Pasta de Cimento Portland Hidratada .....	40
2.5.5.1.	Silicatos de cálcio hidratados .....	40
2.5.5.2.	Hidróxido de cálcio .....	42
2.5.5.3.	Sulfoaluminatos de cálcio .....	43
2.5.6.	Vazios da pasta de cimento Portland hidratada e suas implicações	43
2.6.	Métodos para a Determinação da Reatividade .....	45
2.6.1.	Método de Chapelle .....	46

2.6.2.	Análises térmicas .....	46
2.6.2.1.	Calorimetria de Condução .....	46
2.6.2.2.	Termogravimetria (TG) e Termogravimetria diferencial (dTG) .....	47
3.	PROGRAMA EXPERIMENTAL.....	51
3.1.	Descrição do Programa Experimental.....	51
3.2.	Materiais.....	54
3.2.1.	Cimento.....	54
3.2.2.	Cinza pesada .....	57
3.3.	Métodos.....	60
3.3.1.	Moagem da cinza in natura .....	60
3.3.2.	Dosagem das pastas .....	65
3.3.3.	Preparo, moldagem e cura dos corpos-de-prova .....	67
3.3.4.	Calorimetria de condução .....	72
3.3.5.	Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Diferencial (dTG).....	74
3.3.6.	Determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado pelo método de Chapelle modificado – ABNT NBR 15895 (2010).....	78
3.3.7.	Resistência mecânica à compressão e Módulo estático de elasticidade à compressão .....	78
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	81
4.1.	Calorimetria de Condução.....	81
4.1.1.	Apresentação dos resultados .....	81
4.1.2.	Discussões dos resultados de calorimetria de condução .....	88
4.2.	Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Diferencial (dTG) .....	90
4.2.1.	Discussão dos resultados da análise termogravimétrica.....	96

4.3.	Determinação do Teor de Hidróxido de Cálcio Fixado Pelo Método de Chapelle Modificado – ABNT NBR 15895 (2010) .....	97
4.3.1.	Discussões dos resultados do IAP-C .....	98
4.4.	Resistência Mecânica à Compressão e Módulo Elástico de Elasticidade à Compressão.....	101
4.4.1.	Discussões sobre os resultados de resistência mecânica a compressão e módulo de elasticidade estático à compressão.....	105
5.	CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	108
5.1.	Conclusões.....	108
5.2.	Sugestões para Trabalhos Futuros .....	110



## 1. INTRODUÇÃO

O uso de adições minerais na construção civil é anterior à invenção do cimento Portland, tendo iniciado, conforme Malhotra e Mehta (1996), na Grécia, por volta de 1500 a.C., onde se adotava um material originado de erupções vulcânicas ocorrida na ilha Santorini. Nos dias atuais, as adições minerais normalmente utilizadas são resíduos provenientes de setores industriais e, sem o descarte adequado, seriam normalmente depositados em grandes quantidades em locais impróprios gerando riscos de contaminação do solo e fontes de água potável (DAL MOLIN, 2005).

Em vários países como França, Alemanha e Brasil, os cimentos Portland comercializados já recebem a incorporação de adições minerais no seu processo de fabricação. Em outros, como é o caso dos Estados Unidos da América, cimentos com adições são mais raros, devido à incorporação das adições serem realizadas diretamente na produção de concreto. Em qualquer um dos casos, o resultado final é muito semelhante (SILVA, 2007). O termo adição mineral, usado neste texto, refere-se a possíveis materiais que possam ser incorporados ao clínquer Portland para formar os mais variados tipos de cimento. Contudo o termo adição pode levar a alguns equívocos, uma vez que, tecnologicamente, não existe adição de um material, mas sim a substituição de alguns materiais em partes ou na sua totalidade.

Dentre as adições minerais incorporadas ao cimento Portland, destacam-se as pozolanas que são um material silicoso ou sílico-aluminoso, que por si só possui pouca ou nenhuma propriedade cimentante. Finamente dividida e na presença de umidade, porém, reage quimicamente com hidróxido de cálcio, a temperatura ambiente, para formar compostos com propriedades cimentantes (MEHTA e MONTEIRO 2008). O termo "pozolana" foi primeiramente usado na Itália para descrever as cinzas vulcânicas extraídas em Pozzuoli, um vilarejo perto de Nápoles (MALHOTRA e MEHTA, 1996).

Os materiais pozolânicos são rochas vulcânicas ou matéria orgânica fossilizada, ambas encontradas na natureza, certos tipos de argilas queimadas a elevadas temperaturas e resíduos derivados da queima de carvão mineral em usinas termelétricas, entre outros (BATTAGIN e BATTAGIN, 2010). As pozolanas podem então ser divididas em dois grupos, as naturais e as originadas de algum processamento industrial, como é o caso da cinza volante, cinza pesada moída (cinza de fundo), cinza da casca do arroz, sílica ativa e metacaulim (NEVILLE, 1997).

O cimento Portland composto com pozolana pode ser usado em obras de concreto simples, armado, protendido, elementos pré-moldados e artefatos de cimento, sendo especialmente indicado em obras expostas à ação de água corrente, e a ambientes agressivos (águas sulfatadas). Concretos dosados com esse aglomerante tornam-se menos permeáveis, mais duráveis e apresentam ganho de resistência mecânica à compressão superior aos produzidos com cimento Portland comum, nas idades mais avançadas. Outra característica relevante dos cimentos pozolânicos é seu baixo calor de hidratação. Essa propriedade é imprescindível quando se tem grandes volumes de concretos, pois minimiza o gradiente térmico na estrutura (KIHARA e CENTURIONE, 2005), evitando, possíveis problemas de retração térmica.

A cinza volante é a adição tradicionalmente incorporada na produção dos cimentos pozolânicos. Esse material é proveniente da queima de carvão pulverizado nas fornalhas da caldeira, nas usinas termoeletricas, o qual é arrastado pelos gases de combustão e recolhidas por precipitadores eletrostáticos (SILVA et al., 1999). Contudo, os rejeitos do processo de combustão do carvão não se resumem à cinza volante, parte das cinzas produzidas cai no fundo da fornalha, em tanque de resfriamento, e são removidas hidraulicamente por fluxo de água (DAL MOLIN, 2005; SILVA et al., 1999). Conforme Chies et al. (2003), depois de passar por um sistema de redução de tamanho, as partículas de cinza pesada, ainda dentro da usina, são enviadas hidraulicamente para tanques de decantação, e posteriormente levadas para bacias de sedimentação, estando estão prontas para serem removidas. Devido à fração de carvão que não teve sua combustão plena pode ocorrer incompatibilidade desse material com alguns tipos de aditivos redutores de água, sendo uma das possíveis causas do seu desuso como adição mineral ao cimento Portland.

Estudos recentes realizados por Repette e Dalmoro (2011c) vêm mostrando que a cinza pesada moída, em granulometria próxima à do cimento, poderá se comportar como uma pozolana de eficiência comparada a cinza volante, viabilizando sua incorporação ao cimento Portland. Outro fato relevante é o recente aumento da demanda nacional por cimento, a qual acaba pressionando os insumos da cadeia produtiva. A produção de cinza volante, incorporada aos cimentos pozolânicos, esta relacionada com o acionamento das centrais termoeletricas, que por sua vez, é dependente de fatores climáticos. Logo prever a disponibilidade desse insumo é extremamente complexo. Com relação à fabricação do cimento pozolânico, pode-se perceber que sua produção quase dobrou entre os anos de 2004 e 2009 (SNIC, 2009).

É nesse contexto que cinza pesada moída se enquadra como uma potencial adição pozolânica, aumentando a variedade de insumos para produção de cimentos pozolânicos. Deve-se destacar que sua produção é significativa e justifica o estudo para sua inclusão como aglomerante. Outro fato, não menos importante, é a possibilidade de estar mitigando possíveis passivos ambientais da estocagem e/ou uso indevido deste rejeito. Este trabalho está inserido na linha de pesquisa desenvolvida pelo Nanotec/UFSC, e tem por objetivo o uso de cinzas em grandes quantidades na produção de cimentos e concretos especiais.

## **1.1. OBJETIVOS**

### **1.1.1. Objetivo Geral**

O objetivo principal deste trabalho é estudar a influência da incorporação de cinza pesada moída em pastas de cimento Portland, referente à ação pozolânica, para diferentes teores, granulometrias, relações água/aglomerante ao longo do tempo de hidratação.

### **1.1.2. Objetivos Específicos**

- Obter o índice de atividade pozolânica Chapelle conforme ABNT NBR 15895 (2010) para as três curvas granulometrias, de cinza pesada moída, utilizadas neste trabalho;
- Analisar a influência da substituição de cimento por cinza pesada moída, em pastas, referente ao calor de hidratação em calorímetro isotérmico por 72 horas;
- Estimar a evolução da hidratação das pastas com incorporação de cinza pesada moída por meio de termogravimetria aos 7, 28 e 91 dias de hidratação;
- Avaliar a influência da incorporação de cinza pesada moída em pastas de cimento Portland em relação à resistência mecânica aos 7, 28 e 91 dias de hidratação e módulo estático de elasticidade à compressão aos 91 dias de hidratação.

Definido os objetivos traçados anteriormente foram dosadas 14 pastas. Dentre as misturas, 10 foram dosadas com relação a/ag igual a 0,35 com teores de substituição de 10, 30 e 50%, em relação ao cimento Portland, para cada uma das três distribuições granulométricas de cinza pesada moída, mais a pasta referência. Foram dosadas mais 4 pastas com relação a/ag igual a 0,40 para o teor de substituição de 10%, para as

três distribuições granulométricas, e a pasta referência, totalizando as 14 pastas do programa experimental.

Os critérios de moagem e escolha das distribuições granulométricas (finura) da cinza pesada moída, assim como os parâmetros de dosagem citados no parágrafo anterior são descritos no item 3.3. Na Figura 1 é mostrado o fluxograma das principais atividades desenvolvidas no programa experimental.

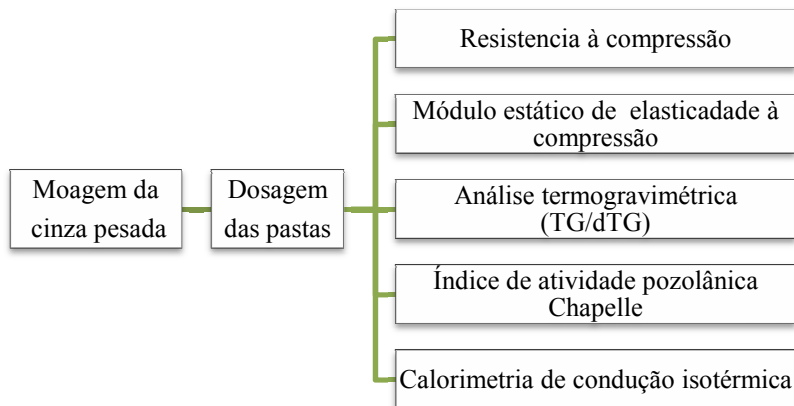


Figura 1: Fluxograma das atividades desenvolvidas no programa experimental.



## 2. REVISÃO DE LITERATURA

O cimento Portland é um ligante hidráulico obtido pela moagem do clínquer, em conjunto com uma ou mais formas de sulfato de cálcio, em proporção que varia aproximadamente de 3% a 5% em massa, e eventuais adições, conforme o tipo de cimento, durante o processo de fabricação. Seu uso é expressivo na construção civil por suas várias aplicações, podendo-se preparar pastas, argamassas, concretos, grautes e outros compósitos (BATTAGIN e BATTAGIN, 2010).

A propriedade mais conhecida dos diversos tipos de compósitos preparados a partir do cimento Portland é a resistência à compressão. Mas fatores como a resistência à água, liberdade de formas e tamanho, disponibilidade de seus materiais constituintes em praticamente todos os lugares do mundo e em geral com baixo custo de produção e execução, conferem ao cimento Portland um importante papel na construção civil (BATTAGIN e BATTAGIN, 2010; MEHTA e MONTEIRO, 2008).

Segundo Neville (1997), cimento, na acepção geral da palavra, pode ser considerado como todo material com propriedades adesivas e coesivas capaz de unir fragmentos de minerais entre si de modo a formar um todo compacto, podendo ser classificados de forma ampla como cimentos naturais, cimentos Portland e cimentos aluminosos.

O mercado nacional dispõe atualmente de onze tipos básicos de cimento Portland, como se pode observar na Tabela 1, em que são apresentados os tipos de cimentos com suas respectivas nomenclaturas e seus percentuais (em massa) especificados em normas (KIHARA e CENTURIONE, 2005).

A incorporação de materiais finamente moídos ao concreto, normalmente chamados de adições minerais, é prática comum na moderna tecnologia do concreto. As adições minerais são utilizadas por diversas razões que vão da melhoria da trabalhabilidade do concreto no estado fresco até a garantia da durabilidade necessária às condições de serviço (SILVA, 2007).

Para Malhotra e Mehta (1996) os benefícios derivados da utilização de adições minerais nas indústrias de cimento e concreto podem ser divididos em três categorias: benefícios funcionais ou de engenharia, benefícios econômicos e benefícios ecológicos.

- Benefícios funcionais ou de engenharia são encontrados tanto no estado fresco quanto no estado endurecido. A incorporação de partículas finamente divididas ao concreto tende a melhorar a trabalhabilidade e estabilidade da mistura, reduzindo a exigência

de água para uma dada consistência (com exceção de alguns materiais com elevada área superficial, como por exemplo, a sílica ativa ou cinza da casca do arroz). Soma-se também o fato que, geralmente, há um aumento da resistência mecânica em idades avançadas e da durabilidade frente ao ataque de agentes químicos. Por fim, há uma diminuição das fissuras térmicas, obtida devido ao menor calor de hidratação dos cimentos compostos.

Tabela 1: Classificação do cimento Portland.

Nome Técnico do Cimento Portland	Classes	Conteúdo dos Componentes (%)			
		Clínquer + gesso	Escória	Pozolana	Filer Calcário
Comum (CP I)	25, 32, 40	100	0	0	0
Comum com adição (CP I-S)	25, 32, 40	99-95	1-5	1-5	1-5
Composto com Escória (CP II E)	25, 32, 40	94-56	6-34	0	0-10
Composto com Pozolana (CP II Z)	25, 32, 40	94-76	0	6-14	0-10
Composto com Filer (CP II F)	25, 32, 40	94-90	0	0	6-10
Alto Forno (CP III)	25, 32, 40	65-25	35-70	0	0-5
Pozolânico (CP IV)	25, 32	85-45	0	15-50	0-5
Alta Resistência Inicial (CP V- ARI)	-	100-95	0	0	0-5
Resistente a Sulfatos (RS)	25, 32, 40	-	-	-	-
Baixo Calor de Hidratação (BC)	25, 32, 40	-	-	-	-
Branco (CPB) Estrutural	25, 32, 40	-	-	-	-

Fonte: Adaptado de KIHARA e CENTURIONE, 2005; ABNT NBR 5732/91; 5733/91; 5735/91; 5736/91; 5737/91; 11578/91.

- Com relação aos benefícios econômicos, pode-se dizer que o cimento Portland é, normalmente, o componente mais caro na dosagem de concreto e argamassa, devido ao seu elevado custo de produção. Por outro lado, a maioria dos materiais incorporados ao cimento Portland é subproduto industrial, e requiere despesas relativamente menores para seu beneficiamento como adição mineral. Quando usado em substituição parcial do cimento, geralmente na faixa de 20 a 60% (em massa), pode resultar em uma substancial redução de custo.
- Por fim, a respeito dos benefícios ecológicos, pode-se destacar a incorporação de rejeitos industriais ao cimento Portland como adição mineral, uma vez que essas adições contêm, geralmente,

elementos tóxicos, principalmente metais pesados. Logo, o descarte em lagos, rios, aterros sanitários ou uso como sub-base de rodovias não é uma prática segura em alguns casos, pois os elementos tóxicos podem encontrar um caminho para as águas subterrâneas. Sendo assim, a indústria de cimento fornece um veículo preferencial para absorver esses subprodutos minerais, pois a maioria dos metais, nocivos à saúde humana, pode ser facilmente incorporada aos produtos de hidratação do cimento. Além disso, cada tonelada de cimento Portland produzida é acompanhada por uma produção próxima a 0,6 toneladas de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), o qual é liberado no meio ambiente, sendo um dos fatores primários no efeito “estufa” (SNIC, 2009).

Para Neville (1997), a provável razão para o desenvolvimento de cimento Portland composto foi o menor custo de produção, e em certos aspectos, o melhor desempenho em relação ao cimento Portland comum. Também segundo o autor, fatores ambientais relacionados com a obtenção da matéria prima do cimento, juntamente com problemas de disposição dos resíduos industriais (escória de alto forno, cinzas volantes ou fumo de sílica) incentivaram o uso de cimento composto.

## **2.1. Classificação das Adições Minerais**

Segundo Dal Molin (2005), as adições minerais podem ser classificadas em três grandes grupos, de acordo com sua ação físico-química:

- Material pozzolânico;
- Material cimentante;
- Filler.

O material Pozzolânico é definido pela ABNT NBR 12653 (1992), assim como pela ASTM C 618 (2008), como sendo um material silicoso ou sílico-aluminoso que por si só possui pouca ou nenhuma propriedade cimentícia, mas quando finamente dividido e na presença de umidade, reage quimicamente com o hidróxido de cálcio, à temperatura ambiente, para formar compostos com propriedades cimentantes.

A ABNT NBR 12653 (1992) classifica as pozolanas quanto a sua origem. As Pozolanas naturais são materiais de origem vulcânica, geralmente de caráter petrográfico ácido ( $\geq 65\%$  de  $\text{SiO}_2$ ) ou de origem sedimentar. As pozolanas artificiais são resultantes de processos industriais como a cinza volante, cinza de casca de arroz, sílica ativa ou

proveniente de algum tratamento térmico como as argilas calcinadas ou termicamente ativas. Independe da origem pode ser necessário um processamento adicional como por exemplo, britar, moer e separar por tamanhos para se adequar como um material pozolânico (DAL MOLIN, 2005; MEHTA e MONTEIRO, 2008).

Com relação aos materiais cimentantes, pode-se dizer que não precisam do hidróxido de cálcio, produto da hidratação do cimento Portland, para formar hidratos, como C-S-H (silicato de cálcio hidratado). No entanto, sua auto-hidratação é normalmente lenta, dificultando sua aplicação para fins estruturais. Entretanto quando utilizado como uma adição junto ao cimento Portland, na presença de hidróxido de cálcio e gipsita, sua reatividade é aumentada, como é caso da escória granulada de alto-forno (DAL MOLIN, 2005).

O filer é uma adição mineral finamente dividida, com diâmetro médio de partícula próximo ou menor que o do cimento Portland, provavelmente sem atividade química. Sua ação se resume a um efeito físico de empacotamento granulométrico e ação como pontos de nucleação para hidratação de grãos de cimento (SILVA, 2007).

Resumidamente, as adições minerais comumente utilizadas em concretos para fins estruturais são apresentadas na Tabela 2, classificadas de acordo com sua forma de ação.

Tabela 2: Classificação das adições minerais para concreto estrutural.

<b>Classificação</b>	<b>Adições Minerais</b>
Cimentante	Escória granulada de alto-forno
Cimentante e Pozolânicas	Cinza volante com alto teor de cálcio ( $\text{CaO} > 10\%$ *)
Pozolânicas altamente Reativas	Sílica ativa, metacaulim, Cinza da casca do arroz (predominantemente amorfa).
Pozolanas Comuns	Cinza volante com baixo teor de cálcio ( $\text{CaO} < 10\%$ *). Materiais naturais (argilas calcinadas e cinzas vulcânicas)
Pozolanas Pouco Reativas	Escória de alto-forno resfriada lentamente, cinzas de forno, escória de caldeira, palha de arroz queimada no campo (predominantemente cristalina).
Fíler	Calcário, pó de quartzo, pó de pedra.

Fonte: Adaptada de Dal Molin (2005) e Mehta e Monteiro (2008).

\* Percentuais em massa

## 2.2. Efeitos Químicos e Físicos das Adições Minerais

A seguir serão abordados, de forma sucinta, os efeitos químicos e físicos das adições. Apesar das duas ações serem concomitantes, serão

apresentadas separadamente objetivando o melhor entendimento das adições incorporadas em pastas de cimento Portland.

### 2.2.1. Efeitos químicos

O efeito químico das adições minerais está associado à sua capacidade de reagir com o hidróxido de cálcio, para formar adicionalmente, silicato de cálcio hidratado ou similar (secundário), o qual é o principal produto responsável pela resistência mecânica das pastas de cimento hidratadas. Dependendo da sua superfície específica, morfologia e da sua composição química do material, as reações pozolânicas podem ser lentas ou relativamente rápidas.

De acordo com a ABNT NBR 12653 (1992), os materiais pozolânicos devem estar em conformidade com as exigências químicas e físicas estabelecidas nas Tabela 3 e Tabela 4. A classificação em N, C e E, presente nas tabelas corresponde, respectivamente, à materiais vulcânicos de caráter petrográfico ácido, silicosos, terras diatomáceas e argilas calcinadas; cinza volante produzida pela queima de carvão mineral em usinas termoeletricas; e qualquer outra pozolana cujos requisitos diferem das classes anteriormente citada. Para a escória granular de alto-forno a ABNT NBR 5735 (1991) define que o material carbonático utilizado como adição deve ter no mínimo 85% de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) na sua constituição.

Tabela 3: Exigências químicas para os materiais pozolânicos.

Propriedades	Classes de material pozolânico*		
	N	C	E
$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ (%* mín.)	70	70	50
$\text{SO}_3$ (% máx.)	4,0	5,0	5,0
Teor de umidade (% máx.)	3,0	3,0	3,0
Perda ao fogo (% máx.)	10,0	6,0	6,0
Alcalis disponíveis em $\text{Na}_2\text{O}$ (% máx.)	1,5	1,5	1,5

Fonte: NBR 12653 (ABNT, 1992).

\* Todos os percentuais são em massa.

A ASTM C 618 (2008), semelhante à norma brasileira, estabelece as mesmas quantidades mínimas dos óxidos ( $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e máxima de  $\text{SO}_3$ , também prescrevendo os mesmos valores de perda ao fogo e álcalis disponíveis.

Tabela 4: Exigências físicas para os materiais pozolânicos.

Propriedades	Classes de material pozolânico		
	N	C	E
Material retido na peneira 45 $\mu\text{m}$ (% máx.)	34	34	34
Índice de atividade pozolânica:			
Com cimento aos 28 dias, em relação ao controle (% mín.)	75	75	75
Com o cal aos 7 dias, em MPa	6,0	6,0	6,0
Água requerida, % máx.	115	115	115

Fonte: NBR 12653 (ABNT, 1992).

Apesar de ser um ponto de partida para classificar as adições minerais como materiais pozolânicos, Malhotra e Mehta (1996), criticam essas normas por diversos motivos: o valor limite de 70% para a soma dos óxidos ( $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) é arbitrário, e não se relaciona bem com o desempenho do material em concreto; pressupõe-se que estes componentes estão presentes em um estado não cristalino (amorfo), o que muitas vezes não ocorre, dependendo da composição do carvão e das condições de queima, alguns óxidos como  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  presentes nas cinzas volantes, por exemplo, se apresentam na forma de minerais cristalinos não reativos, como o quartzo, mulita e hematita. Soma-se a isso, o fato de não estarem contemplados os materiais cimentantes ou cimentantes/pozolânicos, desconsiderando o efeito benéfico proporcionado pela existência de maiores teores de óxido de cálcio (DAL MOLIN, 2005).

### 2.2.2. Efeitos Físicos

Segundo Dal Molin (2005) são vários os efeitos físicos gerados pelas adições minerais incorporadas na matriz cimentícia:

- O efeito microfíler é responsável por aumentar a densidade da mistura resultante do preenchimento dos vazios pelas minúsculas partículas das adições, cujo diâmetro médio de partícula, deve ser semelhante ou menor que o do cimento.
- Refinamento da estrutura dos poros e dos produtos hidratados do cimento, causado pelas pequenas partículas de adições que podem agir como pontos de nucleação para os produtos de hidratação. Dessa forma, o crescimento dos cristais ocorrerá não somente a partir da superfície dos grãos de cimento, mas também nos poros ocupados pela adição e pela água, influenciando a cinética da hidratação e os tipos de produtos de hidratação

formados. As adições restringem os espaços nos quais os produtos de hidratação podem crescer, gerando um grande número de pequenos hidratos ao invés de poucos de grande tamanho.

- A incorporação de adições finamente divididas altera a microestrutura na zona de transição em concretos e argamassas, uma vez que, interfere na movimentação da água em relação aos sólidos da mistura, reduzindo ou eliminando o acúmulo de água livre que normalmente fica retida sob os agregados.

O somatório de todos esses efeitos reflete em um refinamento da zona de transição, melhorando o desempenho mecânico e de durabilidade de concretos e argamassas. Resultados experimentais realizados em pastas de cimento Portland por Paulon (1991), mostraram que a espessura da zona de transição aumenta com a idade, independentemente do tipo de agregado, e aponta a existência de uma orientação preferencial, na interface pasta-agregado, dos cristais de hidróxido de cálcio em relação à superfície do agregado. Também segundo o mesmo autor, nas pastas de cimento Portland com adição de materiais pozolânicos, a espessura da zona de transição diminui com a idade, justificada pelos efeitos da ação pozolânica (reação com hidróxido de cálcio) e também pelo efeito filler (melhor preenchimento dos vazios).

### **2.3. Ensaios de Reatividade**

A atividade pozolânica de uma adição mineral pode ser determinada por índices de resistência obtidos por meio dos ensaios de atividade pozolânica com o cimento ABNT NBR 5752 (1992) ou com cal ABNT NBR 5751 (1992). Podem ser ainda por métodos químicos, conforme o ensaio de pozolanicidade para cimento Portland pozolânico, ABNT NBR 5753 (2010) ou pelo método de Chapelle acelerado segundo ABNT NBR 15895 (2010). Análises por difração de Raios-X, termogravimetria e calorimetria de condução são técnicas que podem ser usadas para acompanhar teor de hidróxido de cálcio em pasta de cimento Portland, com incorporação de adições minerais (DAL MOLIN, 2005; SILVA, 2007). Luxán et al. (1998) propuseram mais um método para avaliação rápida da atividade pozolânica medida por meio da condutividade elétrica (contínua) de uma solução saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , acrescida de 5g de material pozolânico, por dois minutos a 40 °C.

Além das características químicas exigidas para os materiais pozolânicos a ABNT NBR 12653 (1992) especifica valores para os ensaios de resistência a compressão de corpos-de-prova, para avaliar o índice de atividade pozolânico de uma adição mineral, conforme mostrado na Tabela 4. Segundo a ABNT NBR 5735 (1991) a propriedade hidráulica das escórias granuladas de alto-forno pode ser estimada por meio da sua composição química, conforme a Equação 1, na qual, a razão em massa entre os óxidos deve ser superior a um.

$$H = \frac{[CaO] + [MgO] + [Al_2O_3]}{[SiO_2]} > 1 \quad \text{Equação 1}$$

## 2.4. Emprego da Cinza Pesada

Materiais provenientes de resíduos industriais costumam ser largamente estudados objetivando viabilizar seu emprego como uma alternativa aos recursos naturais em esgotamento. Diversas políticas ambientais vêm sendo adotadas mundialmente para estimular esse reaproveitamento.

Não distante dessa realidade, vários autores vem mostrando os efeitos benéficos do emprego de cinzas pesadas nos seus estudos experimentais. Os efeitos não se traduzem somente pelo benefício técnico-econômico, mas principalmente pela diminuição dos impactos ambientais inerentes ao processo de geração e consequente deposição final das cinzas (ANDRADE, 2004).

A cinza volante é amplamente aceita e empregada por ser um material finamente dividido e sua atividade pozolânica ser reconhecida pela literatura. Entretanto, a cinza pesada possui poucas alternativas de uso, apesar de sua composição química ser semelhante à da cinza volante, nota-se que é um material pouco utilizado e quase que totalmente descartado a céu aberto em bacias de sedimentação.

Nos Estados Unidos (EUA) a cinza pesada é empregada com sucesso na construção rodoviária desde a década de 50. Também tem seu uso em drenos, aterros e como material de substituição de areias na produção de blocos de concreto (ANDRADE, 2004; LEANDRO, 2005.).

Leandro (2005) estudou o comportamento mecânico da cinza pesada de carvão mineral na construção de bases e sub-bases de pavimentos flexíveis e observou que a mesma só pode ser utilizada para esse fim quando adicionada uma pequenas quantidades de cal (3% de substituição em massa). O autor observou que na presença de cal,



ocorreram reações de cimentação significativas, que proporcionaram o aumento da resistência e da coesão da mistura solo-cinza, caracterizando a ocorrência de reações pozolânicas. Da mesma forma, Farias (2005) verificou em seus estudos a utilização de cinza pesada em pavimentação, e observou a sinergia existente entre a estabilização da mistura solo/cinza pesada com cal quando analisados os aspectos de desempenho mecânico do pavimento. De acordo com Santos (2008), a utilização de cinza pesada na construção de aterros também apresenta bons resultados. O autor estudou a execução de aterros na duplicação da BR 101 e concluiu que o material atende as normas do DNER, apresentando uma grande economia nessa atividade (aproximadamente 14%).

Aliado a isso, o uso da cinza pesada como agregado miúdo em concretos vem sendo estudado nos últimos anos por diversos autores. Conforme Andrade (2004), outro possível uso da cinza pesada na construção civil seria na dosagem de concreto com fins estruturais, nos quais a cinza pesada substituiria a areia natural com teores que podem variar de 25% a 100%. De acordo com seus estudos, concretos contendo cinza pesada apresentam bom desempenho em relação à resistência mecânica, perda de abatimento e capilaridade, quando comparados com concretos dosados somente com areia como agregado miúdo. O autor ainda observou que as cinzas pesadas apresentam, predominantemente, um formato arredondado das partículas, o que melhora a trabalhabilidade das misturas, por diminuir o atrito interno entre os grãos. Aliado a isso, verificou-se que a cinza pesada influencia positivamente na retração total do concreto, sendo que quanto maior o teor de cinza na mistura menor o valor dessa retração.

Silva (2006) realizou um estudo da utilização da cinza pesada em concreto compactado a rolo (CCR) destinado a pavimentação e percebeu que o material pode ser utilizado como um agregado miúdo competitivo, por influenciar positivamente e de maneira direta o comportamento mecânico dos concretos. O autor salienta ainda que o emprego de cinza pesada aumentou a resistência à compressão e a resistência à tração na flexão. Por ser um material mais fino, a adição melhorou também a interação da interface argamassa/agregado, diminuindo os espaços vazios existentes no conjunto, proporcionando uma melhora na estabilidade à mistura.

Salvador et al. (2006) analisaram a utilização de cinza pesada como agregado miúdo em concreto e perceberam que a incorporação desse material seco no momento da mistura promove maiores valores de retração plástica em relação à incorporação das cinzas previamente

úmidas no momento da mistura. No instante da incorporação das cinzas secas, existe uma maior quantidade de água disponível na mistura, à medida que o tempo de contato da cinza com a água aumenta, as cinzas passam a trabalhar como “esponjas” absorvendo parte da água livre na mistura.

Segundo Andrade et al. (2007) quando se adiciona cinza pesada como agregado miúdo na produção de concretos, parte da água livre do concreto é absorvida pela cinza. No entanto, segundo os autores, essa água absorvida tem um grande potencial para ser liberada posteriormente, podendo ser um agente de cura interna.

Diferentemente da cinza volante, existem poucos estudos relacionados à utilização da cinza pesada como uma substituição ao cimento Portland, apesar de alguns autores acreditarem no seu emprego na indústria de cimento. Cheriaf et al. (1999) analisaram a utilização da cinza pesada como uma substituição ao cimento Portland e concluíram que seria viável. Como esperado, a atividade pozolânica da cinza pesada foi verificada de forma significativa somente aos 28 dias de hidratação, sendo que aos 90 dias foi observado um grande consumo de hidróxido de cálcio. Consequentemente, as argamassas contendo adição de cinza pesada (25% de substituição de cimento, em massa) apresentaram resistências baixas até os 14 dias de hidratação (cerca de 3 MPa), pois muitas partículas de cinzas ainda permaneceram intocadas pelo hidróxido de cálcio, nesta data o consumo de hidróxido de cálcio foi de 15%. Aos 91 dias de hidratação obteve-se 17,3 MPa de resistência à compressão e um consumo de hidróxido de cálcio de aproximadamente 60%. Aos 28 dias o índice de atividade pozolânica das argamassas contendo cinza pesada, conforme norma europeia ENV450, foi de 0,88 e aos 90 dias de 0,97.

Para melhoria da reatividade do material, Cheriaf et al. (1999), recomendam um tratamento mecânico de trituração das cinzas em moinho de bolas por cerca de 6 horas. Nos estudos realizados pelos pesquisadores, com esse tempo de moagem, o diâmetro médio das partículas diminuiu de 0,035mm para 0,013mm, e a quantidade de partículas menores do que 0,001mm aumentaram de 2% para 15%. Isso resultou em um aumento de 27% no índice de atividade pozolânica das misturas contendo cinza pesada mais fina em relação à in natura. Segundo Rocha (2001) a utilização da cinza pesada como material cimentante na fabricação de blocos estruturais, blocos de vedação, briquetes de pavimentação e concretos moldados “in loco”, tende a apresentar a mesma qualidade que os tradicionais e pode resultar uma economia de até 40% no custo final da obra.

Canpolat et al. (2004) estudaram teores de substituição, em massa, de cimento Portland por cinza pesada e zeolita e observaram que até 20% de substituição (15% de zeolita + 5% cinza pesada) obtinha resistência à compressão superiores a mistura referência ao 91 dias de hidratação. Contudo deve ser destacado que nesse estudo a relação água/aglomerante não foi mantida constante.

Segundo Repette et al. (2010) adições de até 25% de cinza pesada moída a pastas autoadensáveis de cimento Portland melhoram as características das pastas em termos de fluidez, essencial para a autoadensabilidade, e de resistência à compressão, principalmente aos 28 dias. Porém, com 40% de adição, o aumento da viscosidade foi elevado, comprometendo a autoadensabilidade das misturas e aumentando significativamente o consumo de aditivo superplastificante. Conforme Repette (2011a) a cinza pesada, desde que contenha baixo teor de carbono e de enxofre, pode, quando finamente moída à finura compatível com a do cimento Portland, ser utilizada como adição mineral na fabricação de concretos autoadensáveis.

Outra pesquisa extensa sobre o tema comprovou que teores de substituição, mesmo da ordem de 50% do volume do cimento, puderam ser utilizados para produção de concretos autoadensáveis (REPETTE, 2011b). Quanto maior o teor de cinza no concreto autoadensável e de carbono na cinza, maior a demanda de aditivo superplastificante e maior a viscosidade do concreto.

## **2.5. Cimento Portland**

A ASTM C 150 define cimento Portland como um cimento hidráulico produzido pela moagem de clínqueres, constituído essencialmente por silicatos de cálcio hidráulicos e uma pequena quantidade de uma ou mais formas de sulfato de cálcio.

### **2.5.1. Mecanismos de hidratação do cimento Portland**

Le Chatelier (1904) citado por Paulon (2005) foi quem primeiro propôs o mecanismo pelo qual a pasta de cimento se hidrata, ocorrendo inicialmente, o fenômeno químico de hidratação dos compostos; em seguida, o fenômeno físico de cristalização dos hidratados e logo após, o entrelaçamento de fibras cristalinas.

Segundo Neville (1997) as reações que fazem com que o cimento se torne um agente ligante ocorrem nas pastas de cimento e água. Em outras palavras, na presença de água, os silicatos e os aluminatos,

presentes nos cimentos Portland, formam produtos hidratados que, com o transcorrer do tempo, dão origem a uma massa firme e resistente, a pasta de cimento endurecida. Ainda segundo o autor, há duas maneiras pelas quais os compostos do cimento reagem com a água. Na primeira, ocorre uma incorporação direta de algumas moléculas de água, sendo assim uma verdadeira hidratação. O segundo tipo de reação é uma hidrólise. No entanto é conveniente e usual aplicar o termo hidratação a todas as reações.

Segundo Mehta e Monteiro (2008) foram propostos dois mecanismos de hidratação do cimento Portland: a hidratação por dissolução-precipitação e topoquímico (hidratação no estado sólido do cimento) ou também chamado de difusão. A hidratação por dissolução/precipitação envolve a dissolução de compostos anidros do cimento em seus constituintes iônicos, para formação de hidratados em solução. Devido a sua baixa solubilidade desses hidratados, uma eventual precipitação é resultante da solução supersaturada, promovendo uma completa reorganização dos constituintes dos compostos originais do cimento durante sua hidratação.

No outro mecanismo proposto, chamado de topoquímico ou hidratação no estado sólido do cimento, as reações acontecem diretamente na superfície dos compostos do cimento anidro, sem que os compostos entrem em solução. Nota-se que o mecanismo de dissolução e precipitação é predominante nos estágios iniciais da hidratação do cimento, enquanto que, em estágios posteriores, quanto à mobilidade iônica na solução torna-se restrita, a hidratação na partícula residual de cimento pode ocorrer por reações no estado sólido.

### **2.5.2. Principais constituintes do cimento Portland**

Quatro compostos são usualmente considerados como os principais constituintes do cimento Portland anidro, os quais, somados representam aproximadamente 90% em massa, são: silicato tricálcico ( $C_3S$ ), silicato dicálcico ( $C_2S$ ), aluminato tricálcico ( $C_3A$ ) e ferroaluminato tetracálcico ( $C_4AF$ ). Esses constituintes do cimento, ao reagirem com a água, dão origem a compostos hidratados do cimento (TAYLOR, 1997), como pode ser observado na Tabela 5, com os nomes dos compostos e sua composição em óxidos. Entretanto, sua composição química não é exatamente a expressa na Tabela 5. Isso ocorre porque nas altas temperaturas predominantes durante a formação do clínquer, os elementos presentes no sistema, inclusive impurezas, como magnésio, sódio, potássio e enxofre, possuem a capacidade de entrar nas soluções

sólidas dos principais compostos do cimento no clínquer. Como consequência dessa ação, pode-se alterar a estrutura cristalina e a reatividade dos compostos (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

Tabela 5: Principais compostos do cimento Portland.

Nome do composto	Composição em óxidos	Abreviação
Silicato tricálcico	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$\text{C}_3\text{S}$
Silicato dicálcico	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$\text{C}_2\text{S}$
Aluminato tricálcico	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{C}_3\text{A}$
Ferroaluminato tetracálcico	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{C}_4\text{AF}$

Fonte: NEVILLE, 1997.

O processo de hidratação do cimento Portland consiste na ocorrência de reações simultâneas dos compostos anidros com água, no entanto, esses compostos não se hidratam a uma mesma velocidade devido à variedade mineralógica do clínquer. Sendo assim, para melhor compreender o processo de hidratação do cimento, pesquisadores passaram a estudar em separado o comportamento exibido pelas diversas fases mineralógicas que compõem o clínquer Portland (KIHARA e CENTURIONE, 2005).

### 2.5.3. Teoria de Hidratação do cimento Portland

O entendimento de como se comporta os componentes de hidratação do cimento Portland individual e suas misturas formam uma base para interpretar as reações complexas que ocorrem quando o cimento é hidratado em várias condições (RAMACHANDRAN et al., 1998).

Em contato com a água, os compostos anidros de cimento formam compostos hidratados. Os mecanismos de hidratação de uma pasta de cimento são muito complexos e permitiram o estabelecimento de diversas teorias, nas quais os pontos de vistas são variados, mesmo no que diz respeito à hidratação dos constituintes puros. Sem deter-se em detalhes das reações de cada constituinte anidro, serão descritas, segundo Paulon (2005), as etapas que se seguem na hidratação do cimento Portland.

- Primeira fase após o contato do cimento anidro com a água ocorre a dissolução do gesso, iniciando precocemente a hidratação dos silicatos de cálcio e dos aluminatos de cálcio, formando uma membrana semipermeável, na qual a natureza varia conforme os pesquisadores.

- Segunda fase, a formação dos primeiros cristais passíveis de serem detectados pelas difratometria de raios X. Forma-se etringita ( $C_3A_3CS.H_{32}$ ) e o monosulfoaluminato ( $C_3A_3CS.H_{12}$ ), e em seguida, os aluminatos hidratados do tipo  $C_3A.H_x$ .
- Terceira fase, caracterizada pela pouca mobilidade dos íons silicatos, o C-S-H forma-se limitado à vizinhança do envelope inicial dos grãos anidros. Durante essa fase, certas anotações complementares devem ser indicadas. Nesses mecanismos, a portlandita (hidróxido de cálcio) se forma por uma reação do tipo dissolução-germinação-crescimento, e a análise do modo de formação dos outros hidratados é variável. Os compostos hidratados na pasta não são puros, contêm íons alheios que podem, algumas vezes, servir de núcleo de cristalização de outros hidratados.

Taylor (1997) mostra esquematicamente a sequência das mudanças sofridas por um típico grão de cimento polimineral, mostrado na Figura 2.

- (a) Seção de grãos de cimento anidro polimineral (escala da fase intersticial é um pouco exagerado);
- (b) Após 10 min: Alguns  $C_3A$  reagem com o sulfato de cálcio em solução. Forma-se na superfície do grão um gel amorfo rico em aluminato e nucleação de pequenos bastões de AFt (produto que pode ter composições químicas variáveis, mas é estruturalmente similar à etringita) na borda do gel e em solução;
- (c) 10 h: Reação de  $C_3S$  para produzir C-S-H externo sobre a malha de bastões AFt deixando 1  $\mu m$  entre a superfície de grãos e a concha de hidratado;
- (d) 18 h: Hidratação Secundária de  $C_3A$  produzindo bastões de AFt. O produto interno C-S-H começa a se formar no interior da concha como continuidade da hidratação do  $C_3S$ ;
- (e) 1 a 3 dias:  $C_3A$  reage com qualquer AFt dentro da concha formando placas hexagonais de AFm (monosulfoaluminato de cálcio hidratado). Formação permanente dos produtos internos reduz a separação entre os grãos anidros e a concha hidratada;
- (f) 14 dias: Forma-se suficiente C-S-H interior para preencher o espaço entre grãos e concha. O C-S-H exterior torna-se mais fibroso.

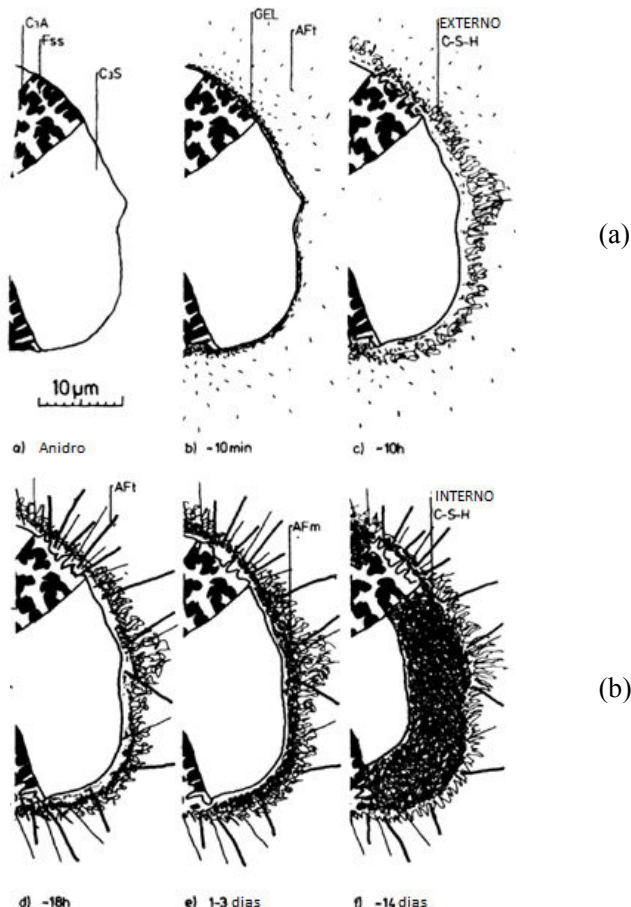


Figura 2: (a) Diagrama esquemático do desenvolvimento estrutural durante a hidratação do cimento Portland, intervalo do grão anidro até 10 h de hidratação. (b) intervalo de 10 h até 14 dias de hidratação. Fonte: Taylor, 1997.

## 2.5.4. Hidratação das Adições Pozolânicas Presentes no Cimento Portland

Atividade pozolânica está relacionada com a reação entre a sílica reativa da pozolana ( $\text{SiO}_2$ ) e o hidróxido de cálcio, produzindo silicato de cálcio hidratado, semelhante ao produzido na hidratação do cimento Portland. Não raramente presente, a alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), também presente na pozolana, pode reagir, sendo que os produtos da sua reação podem incluir hidratos de aluminato de cálcio, etringita, gellenita e

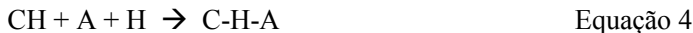
monossulfoaluminato de cálcio. A soma de sílica reativa e alumina em uma pozolana é a principal indicação de sua atividade pozolânica (MALHOTRA e RAMEZANIANPOUR, 1994). A reação pozolânica pode ser simplificada pela Equação 2.



Conforme Silva (2007), quando são usadas cinzas volantes ou pozolanas naturais como adição mineral, a estequiometria do C-S-H não é muito diferente daquele formado na hidratação do cimento Portland, apesar de apresentar relação Ca/Si ligeiramente menor. Segundo Taylor (1997), a relação Ca/Si, para o C-S-H, é afetada principalmente pelo tempo de hidratação, tipo de adição mineral e seu teor incorporado à pasta de cimento. Pozolanas muito reativas ou com alto teor de sílica amorfa (sílica ativa ou cinza da casca do arroz), a relação Ca/Si do C-S-H é próxima de 1, e a relação H/S é ligeiramente menor, indicando a ocorrência de uma reação secundária com o C-S-H. A reação pode ser expressa, de uma forma geral, pela Equação 3 (SILVA, 2007).



Pequenas quantidades de alumina reativa na composição química de uma pozolana geralmente substituem parte da sílica do C-S-H. Quando, porém, uma pozolana possui grande quantidade de alumina reativa (como as pozolanas naturais e as argilas calcinadas), algumas reações secundárias podem ocorrer resultando na formação de C-A-H (aluminato de cálcio hidratado) (SILVA, 2007), conforme mostrado na Equação 4.



### 2.5.5. Sólidos na Pasta de Cimento Portland Hidratada

A seguir serão apresentados os principais sólidos presentes na pasta de cimento Portland hidratada, objetivando o melhor entendimento da pasta de cimento.

#### 2.5.5.1. Silicatos de cálcio hidratados

A fase silicato de cálcio hidratado, abreviada como C-S-H, compõe de 60 a 70% do volume de sólidos em uma pasta de cimento



completamente hidratada, sendo o principal responsável pela resistência mecânica da pasta de cimento.

Considerando as várias possibilidades de ligação entre átomos e íons, um modelo de ligações pode ser construído conforme mostrado na Figura 3 (RAMACHANDRAN et al., 1998). Nota-se que existem várias formas possíveis de ligação dos grupos siloxanos. As moléculas de água e íons de cálcio podem contribuir para as ligações por meio de superfícies ou na posição interlamelar do material pouco cristalino de C-S-H. Nessa estrutura, nos cantos vazios dos tetraedros de sílica, serão associados com cátions como o  $\text{Ca}^{2+}$ .

O fato do termo C-S-H ser hifenizado significa que não é um composto bem definido. A morfologia do C-S-H também varia desde fibras pouco cristalinas, até redes reticulares. A Figura 4 mostra uma das morfologias do C-S-H observada em uma pasta de cimento Portland, obtida por microscopia eletrônica de varredura (CASCUDO et al., 2007).

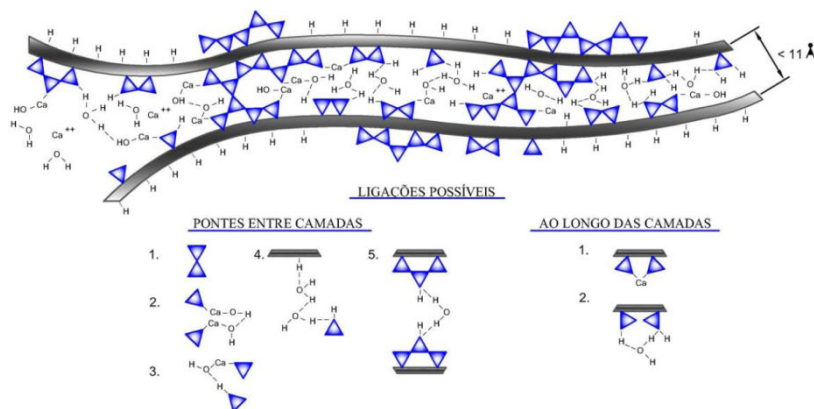


Figura 3: Estrutura do C-S-H ilustrando as ligações entre e ao longo das folhas de silicatos e sua polimerização. Fonte: Cascudo et al. (2007).

Ainda que a estrutura exata do C-S-H não seja conhecida, vários modelos têm sido propostos para explicar as propriedades dos materiais (TAYLOR, 1997). De acordo com o modelo de Powers-Brunauer, o material tem uma estrutura em camadas com elevada área superficial da ordem de 100 a 700  $\text{m}^2/\text{g}$ , e a resistência do material é atribuída, principalmente, às forças de Van der Waals. O tamanho dos poros de gel ou espaço interlamelar, é cerca de 18 Å. O modelo de Feldman-Sereda (Figura 5) representa a estrutura de C-S-H como um arranjo irregular ou

dobrado de camadas. Essas camadas são randomicamente dispostas criando espaços interlamelares de diferentes formas e tamanhos (MEHTA E MONTEIRO, 2008).

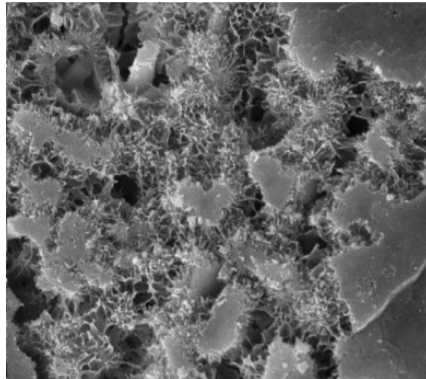


Figura 4: Micrografia do silicato de cálcio hidratado em uma pasta de cimento Portland, obtida em um microscópio eletrônico de varredura.

Fonte: Cascudo et al., 2007.

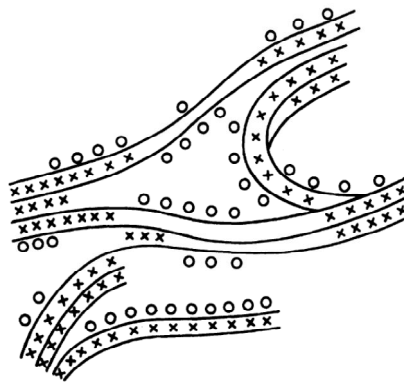


Figura 5: Modelo Feldman-Sereda para a estrutura do gel C-S-H de uma pasta de cimento Portland, mostrando as camadas de C-S-H (linhas), as moléculas de água interlamelares (cruzes) e as moléculas de água adsorvidas (círculos) (TAYLOR, 1997).

#### 2.5.5.2. Hidróxido de cálcio

Cristais de hidróxido de cálcio (também chamados de portlandita) constituem 20 a 25 % do volume de sólidos da pasta de cimento

hidratada. Ao contrário do C-S-H, o hidróxido de cálcio é um composto de estequiometria definida,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Isso tende a causar a formação de grandes cristais com uma morfologia prismática hexagonal distinta. A resistência do hidróxido de cálcio é limitada devido à área superficial, consideravelmente mais baixa, e por possuir possíveis planos de clivagem (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

#### **2.5.5.3. Sulfoaluminatos de cálcio**

Os sulfoaluminatos de cálcio ocupam de 15 a 20% do volume de sólido da pasta de cimento hidratada e, possui apenas um papel secundário na relação microestrutura-propriedade. Já se estabeleceu que durante os estágios iniciais da hidratação, a relação iônica sulfato/alumina da solução geralmente favorece a formação de trissulfato hidratado,  $\text{C}_6\text{AS}_3\text{H}_{32}$ , também chamada de etringita, que forma cristais prismáticos na forma acicular. Nas pastas de cimento puro, a etringita eventualmente se transforma em monosulfoaluminato hidratado ( $\text{C}_4\text{ASH}_{18}$ ) na forma de cristais de placas hexagonais. A presença de monossulfato hidratado no concreto de cimento Portland torna-o vulnerável ao ataque de sulfatos. Deve-se observar que tanto a etringita quanto o monossulfato contêm pequenas quantidades de ferro, que podem substituir os íons de alumínio na estrutura dos cristais (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

#### **2.5.6. Vazios da pasta de cimento Portland hidratada e suas implicações**

As características desejáveis ao concreto endurecido (resistência mecânica, estabilidade dimensional e durabilidade), são influenciadas não apenas pela proporção dos seus constituintes, mas também pelas propriedades da pasta de cimento hidratada. Essa por sua vez, depende das características microestruturais, tais como: tipo, quantidade e a distribuição de sólidos e vazios (MEHTA e MONTEIRO, 2008; RAMACHANDRAN et al., 1998).

Deve-se observar que a principal fonte de resistência nos produtos sólidos da pasta de cimento hidratada é a existência das forças de atração de Van der Waals, uma vez que, a aderência entre duas superfícies sólidas pode ser atribuída a essas forças físicas. O grau da ação adesiva depende da extensão e da natureza das superfícies envolvidas (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

Taylor (1997) afirma que não se pode explicar a resistência mecânica de pastas hidratadas de cimento Portland, única e exclusivamente, pela porosidade ou distribuição do diâmetro dos poros, é necessário também compreender o mecanismo que a mantém unida e o comportamento na quebra desses vínculos. Segundo o autor, a adesão tem sido muitas vezes atribuída ao intertravamento das partículas fibrosas ou acicular, entretanto, isso pode ser importante nas partes mais porosas do material, mas não na pasta como um todo, nas quais as forças atrativas de superfície dos hidratos, que estão em contato, são provavelmente mais importantes.

No entanto, muitas das propriedades mecânicas do cimento hidratado e do concreto aparentemente, não dependem tanto da composição química dos hidratos como da estrutura física dos produtos de hidratação (NEVILLE, 1997). Conforme determinou Powers (1958), existe uma relação entre a evolução da resistência mecânica à compressão e a razão gel/espaco (volume de pasta de cimento hidratada pela soma dos volumes do cimento hidratado e dos poros capilares), independente da idade do concreto ou das proporções da mistura. Os valores numéricos desta relação pouco diferem para os tipos de cimento Portland, com exceção dos que têm elevados teores de  $C_3A$ , que resultam em resistências menores para valores iguais da razão gel/espaco (NEVILLE, 1997).

Vários são os fatores que interferem nos vazios de pasta hidratada de cimento, segundo Cook e Hover (1999) existe uma diminuição da porosidade assim como uma diminuição do diâmetro médio dos poros ao longo do tempo de cura, também segundo os autores, a relação água/cimento interfere na porosidade, sendo maior quanto maior for essa relação.

Segundo Mehta e Monteiro (2008), podem-se dividir os vazios da pasta de cimento hidratada em três grupos: espaco interlamelar no C-S-H, variando seu diâmetro entre 0,5 a 2,5 nm; vazios capilares, representam os espacos não preenchidos pelos componentes sólidos da pasta de cimento hidratada, os vazios capilares podem variar entre 10 e 50 nm até 3 e 5  $\mu m$ , em pastas de cimento bem hidratadas com baixa relação água/cimento ou alta relação água/cimento nas primeiras idades respectivamente; ar incorporado, possui forma regular (esférico), é uma pequena quantidade de ar que normalmente fica aprisionada na pasta de cimento durante sua mistura, variando normalmente seu diâmetro entre 50 e 200  $\mu m$ .

Pode-se dizer que vazios capilares maiores que 50 nm, chamados de macroporos, têm, provavelmente, maior influência na determinação

da resistência e permeabilidade característica. Já vazios menores que 50 nm, chamados de mesoporos e microporos, têm maior relevância na retração por secagem e na fluência (MEHTA e MONTEIRO, 2008; ISAIA, 2011).

Conforme Neville (1997), a durabilidade de concretos, está intimamente relacionada com a estrutura da pasta de cimento Portland hidratado, ou seja, depende da facilidade com a qual os fluidos podem ingressar no concreto e se deslocar no seu interior. Essa característica é geralmente mencionada como compacidade do concreto. Pode-se dizer então que, quanto mais poroso e permeável é o concreto, maior será a velocidade e a profundidade de carbonatação, o ataque de íons cloreto e sulfatos ou a soluções ácidas (FIGUEIREDO, 2005; MEHTA e MONTEIRO, 2008).

O uso de adições pozolânicas, apesar de não diminuir significativamente a porosidade total da pasta hidratada, causa um refinamento dos poros, e consequentemente, reduz substancialmente a permeabilidade das pastas hidratadas (HOPPE FILHO, 2008). Entretanto, o uso dessas adições, pode acelerar o processo de carbonatação devido à menor produção de hidróxido de cálcio na hidratação do cimento e ao próprio consumo do hidróxido pela reação pozolânica.

## **2.6. Métodos para a Determinação da Reatividade**

Segundo Swamy (1993) citado por Santos (2006), os métodos para avaliação da atividade pozolânica são uma combinação de muitos fatores, que na maioria das vezes, não podem ser totalmente controlados. As características físicas e/ou mineralógicas do material, a proporção utilizada, aliada a fatores externos como o cimento utilizado, a relação água/materiais cimentantes, temperatura e condições de cura, são determinantes no resultado destes testes. Também conforme o autor, os requisitos básicos para um método de ensaio seriam:

- Ser capaz de distinguir entre materiais pozolânicos ou não;
- Fornecer informações sobre o grau de atividade pozolânica da mistura, além de dados sobre o desenvolvimento de sua resistência;
- Permitir a avaliação dos resultados em um curto espaço de tempo, para que eles possam ser utilizados o quanto antes pela indústria da construção.

Existe uma grande diversidade de métodos de ensaio utilizados, desde ensaios mecânicos, químicos, ou mesmo termo-analítico. Atualmente, são normatizados alguns ensaios para avaliação da atividade pozolânica de um material, baseados na resistência mecânica das misturas ou ensaios químicos. A seguir, será feita uma descrição sucinta dos métodos usados na metodologia deste trabalho.

### **2.6.1. Método de Chapelle**

A pozolanicidade de um material é determinada pela quantidade de cal fixada pela pozolana ensaiada, pela comparação de uma solução de pozolana com óxido de cálcio, e outra sem pozolana. As misturas são mantidas em banho térmico próximo a 90°C, durante 16 horas, em equipamento padronizado para o ensaio e, em seguida, medida a quantidade de óxido de cálcio que não reagiu com o material pozolânico. O resultado é expresso pela quantidade de óxido de cálcio consumido ou hidróxido de cálcio por grama de material pozolânico. Quanto maior o consumo de CaO, maior será pozolanicidade de material (GAVA, 1998).

### **2.6.2. Análises térmicas**

O termo análise térmica abrange um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física ou química de uma substância, ou de seus produtos de reação, é monitorada em função do tempo ou temperatura, enquanto a temperatura da amostra, sob uma atmosfera específica, é submetida a uma programação controlada (DAL MOLIN, 2007). Algumas das principais técnicas termo-analíticas serão discutidas a seguir.

#### **2.6.2.1. Calorimetria de Condução**

De acordo com Mehta e Monteiro (2008), os compostos de cimento Portland são produtos de reações a altas temperaturas que não estão em equilíbrio (estado de elevada energia). Quando o cimento é hidratado, os compostos reagem com água para adquirir estados estáveis de baixa energia, e o processo é acompanhado pela liberação de calor. Segundo Livesey et al. (1991), o calor liberado na hidratação do cimento Portland depende das propriedades características do cimento, da temperatura ambiente e das características térmicas do sistema.

Uma forma simplificada e eficiente de monitorar o processo de hidratação dos cimentos Portland com adições minerais é acompanhar o desenvolvimento das reações por meio de curvas da evolução do fluxo de calor e pela quantidade total de calor liberado. Na calorimetria de condução isotérmica o calor liberado na hidratação dos compostos cimentícios é quantificado diretamente pelo monitoramento do fluxo de calor da pasta, quando este e o seu meio ambiente circundante são, simultaneamente, mantido em condições isotérmicas, sem que haja alteração na cinética de reação pelo calor liberado (QUARCIONI, 2008).

Na Figura 6 é apresentada a curva padrão de liberação de calor em função do tempo, de hidratação do cimento Portland, separados por cinco intervalos (I, II, III, IV, V), sendo nomeados respectivamente de: estágio inicial; período de indução (dormência); aceleração; desaceleração; e estágio final, sendo que no período III encontra-se o início e fim de pega (KIHARA e CENTURIONE, 2005).

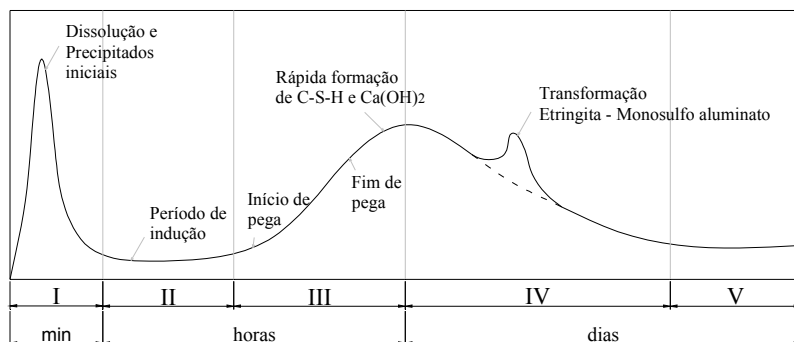


Figura 6: Curva esquemática da taxa de liberação de calor durante a hidratação do cimento Portland (adaptado de KIHARA e CENTURIONE, 2005).

#### 2.6.2.2. Termogravimetria (TG) e Termogravimetria diferencial (dTG)

Termogravimetria é a técnica na qual a mudança da massa de uma substância é medida em função da temperatura enquanto esta é submetida a uma programação controlada (TAYLOR, 1997).

O equipamento utilizado na análise termogravimétrica é basicamente constituído por uma microbalança, um forno, termopares e um sistema de fluxo de gás. Utiliza-se para tanto, uma termobalança para medir a variação de massa de uma amostra em relação à

temperatura. A termobalança é uma combinação de uma balança analítica eletrônica apropriada com um forno, um programador de temperatura e um computador para o controle, que permite que a amostra seja pesada continuamente, enquanto ela é aquecida, resfriada ou mantida sob uma isoterma de uma maneira controlada (DAL MOLIN, 2007).

Enquanto os perfis das curvas de liberação de calor retratam a cinética de hidratação, a termogravimetria permite analisar o desenvolvimento da hidratação do cimento por quantificação dos compostos hidratados formados.

Segundo Lacerda (2005), o ensaio de termogravimetria é um importante instrumento para verificar como evoluiu o consumo de hidróxido de cálcio e verificar a presença de novos produtos de hidratação nas misturas contendo materiais pozolânicos.

A termogravimetria também é utilizada em estudos das reações de decomposição térmica de substâncias ou materiais; determinação da umidade (voláteis e cinzas); oxidação térmica gradativa; estudos cinéticos; curvas de adsorção, absorção e pirólise de diversas substâncias (DAL MOLIN, 2007).

Entretanto, para quantificar com precisão os teores de perda de massa nas curvas de TG é aconselhável registrar a curva da termogravimetria derivada (dTG), que fornece a derivada primeira da curva termogravimétrica em função do tempo ou da temperatura. Com a dTG é possível obter um resultado mais detalhado do comportamento da amostra, indicando com precisão, por exemplo, a determinação da temperatura em que a velocidade de perda de massa é máxima (HASPARIK, 2005). Na Figura 7 é mostrada a evolução das curvas termogravimétricas de uma pasta com 50% de cimento e 50% de cinza volante, em massa, conforme estudos realizados por Hoppe (2008). Observa-se a redução do pico de hidróxido de cálcio e o aumento do pico referente aos hidratos entre 1 e 91 dias de hidratação.



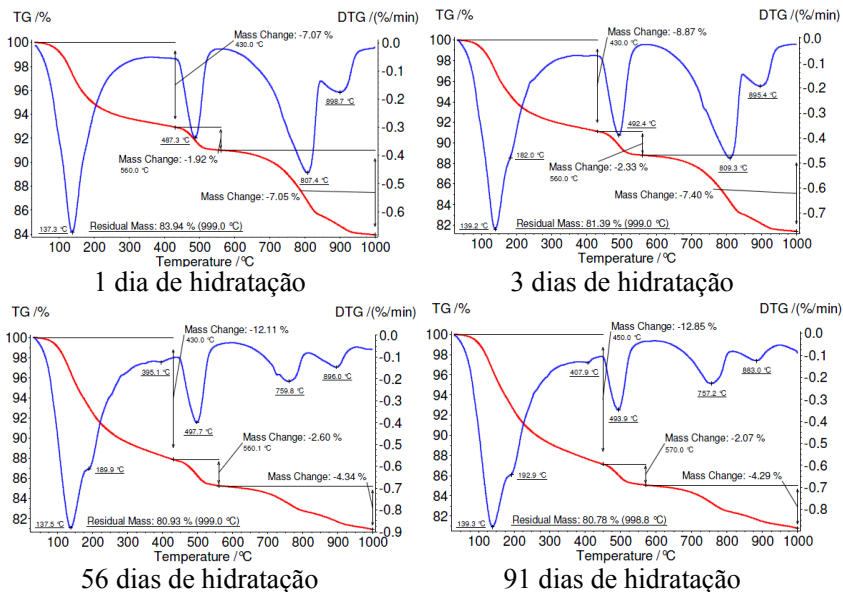


Figura 7: Termogravimetria de pastas com 50% de cimento e 50 % de cinza volante entre 1 e 91 dias de hidratação (Fonte: HOPPE FILHO, 2008).



### **3. PROGRAMA EXPERIMENTAL**

Neste capítulo são descritas as variáveis do trabalho, os materiais utilizados e o procedimento experimental realizado, juntamente com detalhes e peculiaridades de cada método empregado.

Todo o programa experimental foi desenvolvido no laboratório Nanotec e LMCC do Departamento de Engenharia Civil da UFSC.

#### **3.1. Descrição do Programa Experimental**

Com o objetivo de avaliar a atividade pozolânica da cinza pesada moída em pastas de cimento Portland, foram definidas as seguintes variáveis independentes:

- (a) Granulometria da cinza pesada moída;
- (b) Teor de substituição de cinza pesada moída;
- (c) Relação água/materiais secos;
- (d) Idade de hidratação.

Todos os ensaios foram realizados em pastas de cimento puro (referência) ou em pastas de cimento com incorporação de cinza pesada moída. Optou-se por não introduzir agregado miúdo no sistema por uma série de motivos: a presença de grãos de areia poderia dificultar as operações de moagem das amostras; a interpretação de alguns resultados poderia ser dificultada pela presença de areia, tendo em vista homogeneidade das amostras ensaiadas, no caso de análise de pós; e o desenvolvimento diferenciado das fases hidratadas do cimento na região interfacial pasta/agregado e variações microestruturais poderiam interferir nos resultados quantitativos.

Apenas um tipo de cimento Portland (CP V ARI) foi empregado neste trabalho a fim de diminuir as variáveis independentes do estudo, e suas especificações são mostradas no item materiais 3.2.

As cinzas utilizadas nas pastas, em substituição ao cimento, passaram por um processo de moagem a partir de um lote homogêneo, criando-se assim, três lotes de cinza pesada moída para cada uma das granulometrias. Assumiu-se que a única diferença entre as cinzas foi sua granulometria, a qual se diferenciada, em função do tempo de moagem. Esse processo será mais bem explicado no item 3.3.1 subsequente.

O objetivo de alcançar três granulometrias distintas de cinza foi a avaliação da interação físico-química entre diferentes tamanhos de partículas de cinza com o cimento. Partiu-se da premissa que, quanto mais fino, maior seria sua área superficial e consequentemente maior seria sua reatividade. Contudo, buscou-se trabalhar também com granulometrias mais grossas objetivando ponderar os efeitos físicos, como microfíler, que não necessariamente respeitam a ordem de finura, mas sim, um refinamento do esqueleto granular, o que justifica o uso das três granulometrias de cinza.

De posse das três granulometrias distintas e acreditando no potencial pozolânico da cinza, havia a necessidade de estipular teores de substituição dessa adição mineral. Adotaram-se os teores de 10, 30 e 50% de substituição ao cimento, vislumbrando os limites impostos para as adições pozolânicas ao cimento Portland composto, conforme ABNT NBR 11578 (1991) e cimento Portland pozolânico prescrito pela ABNT NBR 5736 (1991).

Cabe destacar que a reatividade do clínquer Portland está intimamente ligada à sua finura, e os teores de adição usados neste trabalho variam entre os valores empregados em dois tipos cimento (CP II Z e CP IV), com finuras distintas, conforme pode ser observado na Tabela 6. Desse modo, não foi o objetivo do trabalho aferir teores de substituição para os diferentes tipos de cimento, mas de modo geral entender o comportamento da cinza em teores já administrados na produção de cimento Portland, uma vez que, para cada teor de adição adotado, ter-se-ia um comportamento distinto em função da finura do cimento utilizado.

Tabela 6: Características físicas dos cimentos com adição pozolânica e o cimento utilizado nesta pesquisa.

<b>Cimentos</b>	<b>Valores correspondentes:</b>	<b>Área específica Blaine (m<sup>2</sup>/kg)</b>	<b>Resíduo na peneira #200 (%)</b>
CP II Z 32	NBR 11578 (1991)	≥ 260	≤ 12
	Valor médio *	345	2,82
CP IV 32	NBR 5736 (1991)	**	≤ 8
	Valor médio *	417	0,2
CP V ARI	NBR 5733 (1991)	≥ 300	≤ 6
	Valor médio *	479	0,09

\* valores médios para cimentos encontrados na região da Grande Florianópolis conforme fabricante.

\*\* valor não especificado na referida norma.

O último parâmetro de dosagem definido foi a relação água/materiais secos (em massa). Necessitou-se de um estudo prévio para encontrar qual seriam os intervalos que as pastas suportariam, sem que houvesse exsudação. Essa escolha será detalhada no item 3.3.2. As relações água/materiais secos escolhidas foram 0,35 para todas as combinações possíveis, e 0,40 para as três granulometrias com teor de 10% de substituição, uma vez que, os teores de 30% e 50%, houve exsudação nas pastas para essa relação. Na sequência deste trabalho, não será mais usado o termo água/materiais secos, mas sim água/aglomerante (a/ag), uma vez que, admite-se que a cinza pesada moída possui propriedades pozolânicas.

Diferente dos concretos, as pastas de cimento não suportam grandes variações no consumo de água, mesmo assim acreditou-se que a variação de 0,05 na relação a/ag entre as pastas estudadas propiciaria uma situação distinta causada por alguns fatores como: a maior disponibilidade de água para que ocorra a hidratação dos sólidos anidros; o maior distanciamento das partículas em meio aquoso favorecendo a atividade iônica; e sua influência nos vários aspectos da microestrutura das fases hidratadas (CINCOTTO, 2011). Um resumo das pastas estudadas neste trabalho encontra-se na Figura 8, na qual se pode observar um total de 14 pastas dosadas.

As idades de hidratação foram estipuladas em 7, 28 e 91 dias. Essas idades são amplamente aceitas pela bibliografia do assunto, principalmente, envolvendo materiais pozolânicos.

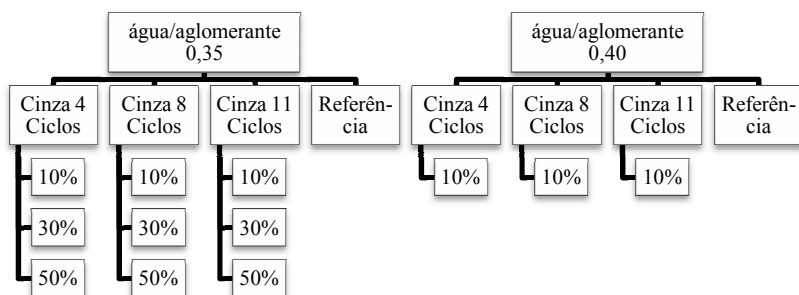


Figura 8: Fluxograma das pastas estudadas. As três granulometrias de cinza pesada moída estão identificadas pelo número de ciclos necessários para sua produção com os respectivos percentuais de incorporação de cinza pesada moída.

Com base nos objetivos traçados para esta pesquisa, e considerando a infraestrutura laboratorial disponível, foram selecionadas as seguintes técnicas de ensaio para as pastas dosadas:

- (a) Calorimetria de condução;
- (b) Análise termogravimétrica (TG) e Termogravimétrica diferencial (dTGA);
- (c) Resistência mecânica à compressão;
- (d) Módulo estático de elasticidade à compressão.

Outro ensaio realizado foi o índice de atividade pozolânica Chapelle, conforme prescrito pela ABNT NBR 15895 (2010). Os ensaios em pastas estão listados na Tabela 7. Nota-se que apenas o módulo de elasticidade será realizado para uma única idade, aos 91 dias.

Tabela 7: Ensaios realizados em pastas nas respectivas idades de hidratação.

Ensaios	Idade de hidratação (dias)		
	7	28	91
TG/dTG	x	x	x
Resistência à compressão	x	x	x
Módulo de Elasticidade			x

## 3.2. Materiais

Neste item serão especificados os materiais utilizados nesta pesquisa com suas principais características tendo por objetivo avanços na linha de pesquisa e reprodução parcial ou total desta obra.

### 3.2.1. Cimento

Foi utilizado neste trabalho o cimento Portland de alta resistência inicial (CP V ARI), de massa específica  $3,12 \text{ kg/dm}^3$ , determinada conforme ABNT NBR NM 23 (2001). Essa escolha deu-se, uma vez que dentre os cimentos comercializados atualmente, é o que apresenta as menores quantidades de adições minerais na sua composição, fabricado a partir de clínquer, gesso e material carbonático. A Tabela 8 apresenta as características químicas e físicas do cimento informadas pelo fabricante, estando todas em conformidade com a ABNT NBR 5733 (1991).

Tabela 8: Caracterização química e física do cimento CP V ARI.

Caracterização física	Área específica Blaine (NBR 7224/84) (m <sup>2</sup> /kg)		479
	Expansibilidade a quente (NBR 11582/91) (mm)		0,61
	Finura - resíduo na peneira	#200 (%)	0,09
		#325 (%)	1,04
	Tempo de pega (NBR 11581/91)	Início (min.)	224
		Fim (min.)	291
	Resistência à compressão (NBR 7215/91)	1 dia (MPa)	21,9
		3 dias (MPa)	34,6
		7 dias (MPa)	38,4
		28 dias (MPa)	44,7
Caracterização química (%)	Perda ao fogo		3,50
	Resíduo insolúvel		0,87
	MgO		6,16
	SO <sub>3</sub>		2,80

Fonte: Votorantim Cimentos.

A distribuição granulométrica das partículas do cimento foi obtida em equipamento Microtrac s3500, sem meio dispersante. Na Figura 9 é apresentada a distribuição granulométrica do cimento, e na Tabela 9 os respectivos resultados em percentuais. Na Figura 9 pode-se observar que 95% das partículas do cimento têm dimensão inferior a 70,59 µm. Os dados da Tabela 9 referem-se aos tamanhos de partículas inferiores ao respectivo percentual, ou seja, 90% das partículas do cimento têm diâmetro inferior a 47,56 µm.

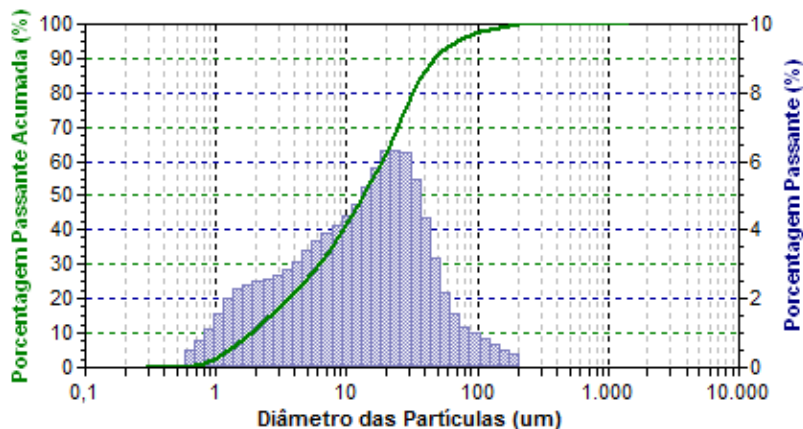


Figura 9: Distribuição granulométrica a laser do cimento.

Tabela 9: Valores percentuais da distribuição granulométrica do cimento

Material	D <sub>10</sub>	D <sub>50</sub>	D <sub>90</sub>	D <sub>máx.</sub>
Cimento CPV –ARI	1,85 μm	13,67 μm	47,56 μm	209,30 μm

A análise termogravimétrica apresentada na Figura 10 destaca três faixas principais de perda de massa. A primeira, entre 16°C e 362°C, refere-se à decomposição do C-S-H, gipsita, etringita e da singenita e água (TAYLOR, 1997). A segunda entre 362°C e 426°C, à decomposição do hidróxido de cálcio e, a terceira faixa, entre 426°C e 988°C, à do carbonato de cálcio. Na curva da derivada da perda de massa (dTG) da Figura 10 é possível observar que até 104°C há perda de massa referente a decomposição do C-S-H. Na faixa de temperatura entre 104°C e 195°C ocorre a decomposição da gipsita, com formação de hemidratos ( $\cong 140^\circ\text{C}$ ) e, posteriormente, de anidrita ( $\cong 15^\circ\text{C}$ ), e a decomposição da etringita (HOPPE FILHO, 2008).

O teor de hidróxido de cálcio, determinado pela aplicação da Equação 5 apresentada no item 3.3.5.1, resulta no valor de 0,77 (4,11 x 0,187%). A presença de hidróxido de cálcio se deve à hidratação da cal livre possivelmente presente no cimento anidro, devido a problemas de moagem e homogeneização inadequadas da farinha do clínquer, ou pelas condições de queima insatisfatória (BATTAGIN, 2011); e também à parcial hidratação da alita (C<sub>3</sub>S) durante a estocagem.

O carbonato de cálcio do filer calcário se decompõe a partir de 426°C, com perda de massa referente ao anidrido carbonato de 2,649%. Com a aplicação da Equação 6 apresentada no item 3.3.5.1, o teor de



perda de massa atribuído ao carbonato de cálcio no cimento anidro foi de 6,01 ( $2,27 \times 2,649$ ). O filer calcário deve ser composto de, no mínimo, 85% de carbonato de cálcio, logo o teor máximo de filer calcário adicionado ao cimento foi de 7,07%.

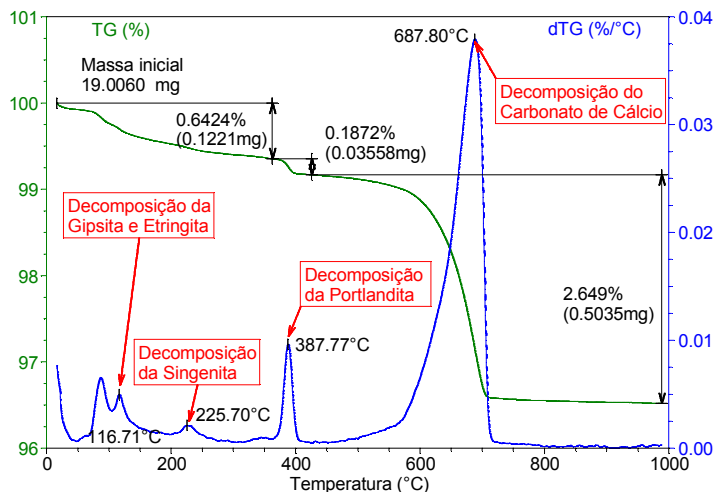


Figura 10: Termogravimetria do cimento CP V ARI.

### 3.2.2. Cinza pesada

Como citado anteriormente, a adição mineral estudada neste trabalho foi cinza pesada oriunda da queima do carvão mineral nas termoeletricas. A cinza pesada utilizada foi doada, in natura, pela empresa Tractebel Energia GDF Suez, recolhida nos tanques de decantação do Complexo Termelétrico Jorge Lacerda, localizado na cidade de Capivari de Baixa, Santa Catarina. A curva granulometria da cinza pesada in natura obtida em conformidade com a ABNT NBR 248 (2003) pode ser observada na Figura 11. Nota-se que a distribuição granulométrica da cinza in natura se assemelha com um agregado miúdo, e seu módulo de finura é de 1,46.

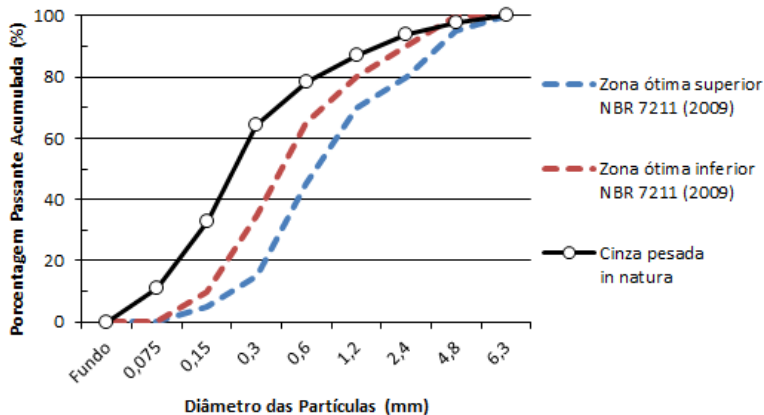


Figura 11: Comparação da curva granulométrica da cinza in natura com os limites da distribuição granulométrica, para zona ótima, dos agregados miúdos, conforme ABNT NBR 7211 (2009).

Com o mesmo lote in natura de cinza pesada empregado neste estudo, Repette e DalMoro (2011c) determinaram a composição de óxidos para duas granulometrias distintas. As análises se deram por fluorescência de Raios-X (FRX) empregando-se um analisador Philips Analytical modelo PW 2400. O teor de carbono foi estimado por perda ao fogo à temperatura de 1000°C. Os resultados apresentados na Tabela 10 apontam as presenças de quantidades expressivas de óxido de silício e óxido de alumínio. Os teores de óxido de ferro foram moderados, sendo um pouco maior para a cinza pesada moída fina (CPMF) 9,8% do que para a cinza pesada moída grossa (CPMG) 7,8%. Os baixos teores de óxido de cálcio potencializam o emprego das cinzas moídas na produção de cimento Portland composto.

Empregando-se a classificação destinada aos materiais pozolânicos preconizado pela ABNT NBR 12653 (1992), com base nos teores de óxido, as cinzas pesadas moídas poderiam ser classificadas na categoria C, em conformidade com as exigências químicas estabelecidas para cinza volante.

Repette e DalMoro (2011c) também definiram as fases cristalinas e o grau de amorfismo das cinzas pesadas moídas por espectroscopia de raios-X. O ensaio foi realizado no Laboratório Nanotec, do Departamento de Engenharia Civil da UFSC, empregando-se o equipamento de marca Rigaku, modelo Miniflex II Desktop X-Ray Diffractometer, com radiação Cu K-alfa;  $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ ;  $5^\circ \leq 2\theta \leq 85^\circ$  com passo de 0, a de cinza pesada moída, com a porção passante na peneira

com abertur01 o por segundo. Foram ensaiadas duas lâminas para cada granulometria a de malha de 0,075  $\mu\text{m}$ . Não houve moagem no preparo das amostras. A análise foi realizada empregando o Método Rietveld.

Tabela 10: Composição química (óxidos) das cinzas pesadas moída fina (CPMF) e moída grossa (CPMG) ensaiadas pelo método de fluorescência de Raios-X (FRX).

Elemento	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	CaO	TiO <sub>2</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>
CPMG	62,2	23,0	7,8	2,0	1,6	1,3	1,4	0,4	0,2	0,2
CPMF	61,6	22,3	9,8	2,1	1,8	1,2	1,2	0,5	0,3	0,2

Elemento	BaO	ZrO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	Rb <sub>2</sub> O	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SrO	ZnO	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
CPMG	0,1	0,1	0,1	0	0	0,1	0	0	0
CPMF	0,1	0,1	0,1	0,1	0	0	0	0	0

Fonte: REPETTE; DALMORO (2011c).

Na Figura 12 estão apresentados os espectros de raio-X obtidos para a CPMF e CPMG. Independente da granulometria da cinza pesada moída, as fases cristalinas identificadas foram quartzo, mulita e hematita. Os resultados da análise da CPMG pelo método Rietveld multi-componente indicaram que o percentual de componentes amorfos é de 60% e que, dentre os componentes cristalinos, 32% é de SiO<sub>2</sub> e 7% é de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Para a CPMF, a percentagem de compostos amorfos é de 61%. Da porção cristalina, 31% é de SiO<sub>2</sub> e 10% é de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. O elevado grau de amorfismo potencializará, possivelmente, a ação pozolânica das cinzas pesadas moídas. Pelo quantitativo Rietveld, pode-se perceber que o maior grau de moagem resultou no aumento do teor de óxido de ferro. Esse fato pode estar relacionado, ao menos em parte, à contaminação da cinza no processo de moagem, tendo em vista que, tanto o tambor, como as bolas do moinho, são de aço carbono. Outra possível causa da variação do teor de óxido de ferro nas amostras de cinza pesada moída pode estar relacionada com a finura do material. A cinza mais grossa pode armazenar quantidades significativas de óxidos de ferro no seu interior, enquanto que a cinza mais fina, esses óxidos estão distribuídos ao longo de toda a amostra.

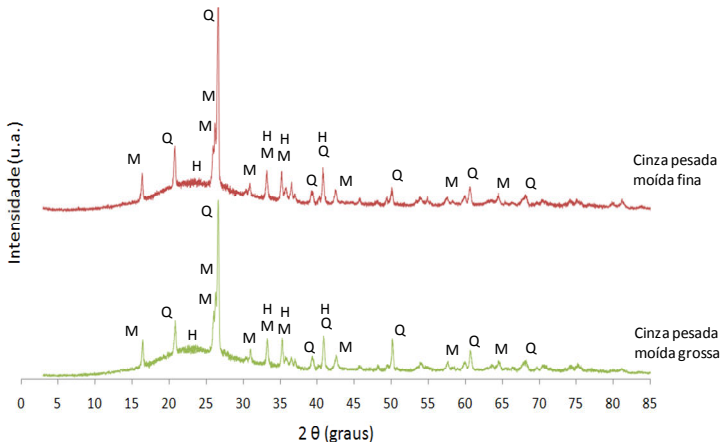


Figura 12: Espectros de Raio-X obtidos para as cinzas pesada moída fina e pesada moída grossa, sendo (Q) quartzo, (M) mulita e (H) hematita (Fonte: REPETTE; DALMORO (2011c)).

### 3.3. Métodos

#### 3.3.1. Moagem da cinza in natura

Para evitar possíveis variações, toda a cinza in natura passou por um processo de secagem em estufa, para posteriormente formar um lote homogêneo, e só a partir desse, formar lotes subsequentes para cada granulometria que seria escolhida.

A moagem da cinza pesada foi realizada em moinho de bolas AMEF, modelo AMBI 480 X 400. Como, inicialmente, não se tinha o conhecimento da produção do moinho, padronizaram-se alguns parâmetros como: número de bolas, massa de cinza a ser moída e rotação da cuba. Adotou-se como padrão a massa de 6 kg de cinza in natura, 28 esferas de aço e 60 rotações por min, pois ocupavam, aproximadamente, 25% do volume da cuba de moagem do moinho, o que pareceu um regime aceitável de trabalho para o equipamento, em termos de durabilidade e produtividade. O número de bolas e suas características físicas são mostrados na Tabela 11.

Tabela 11: Número de bolas de aço utilizadas no processo de moagem da cinza pesada com seus valores respectivos de diâmetro e massa.

Número de Bolas	Diâmetro (mm)	Massa unitária (g)
12	29,7	1310
16	19,2	360

O moinho é equipado com um temporizador, o qual tinha um intervalo máximo de 100 min de moagem. Assim, o tempo para cada ciclo de moagem foi de 1 hora e 40 min. Para caracterizar a moagem de cada ciclo, tirava-se uma amostra de aproximadamente 10 g. Repetia-se esse processo onze vezes, atingindo um tempo total de moagem de 18 h e 20 min (11 ciclos). De posse das 11 amostras, foram realizadas análises granulométricas a laser, a fim de comparar as granulometrias das cinzas junto com a do cimento CP V ARI. As distribuições granulométricas das partículas de cinza foram obtidas em equipamento Microtrac s3500, sem meio dispersante. A distribuição das porcentagens retidas e a distribuição das porcentagens passante acumulada das cinzas e do cimento CP V ARI são mostradas, respectivamente, nas Figura 13 e Figura 14.

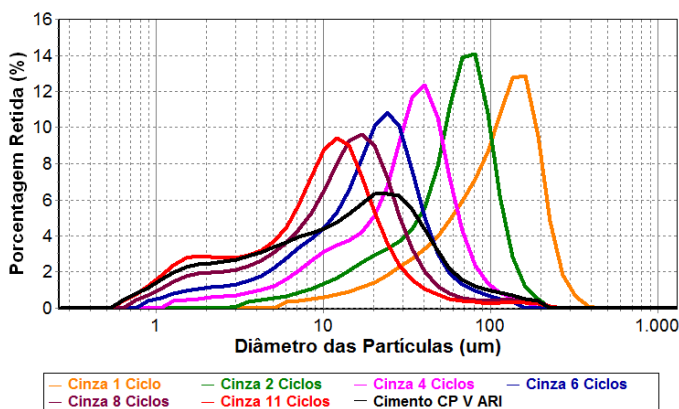


Figura 13: Distribuição das porcentagens retidas das cinzas pesadas moídas com 1, 2, 4, 6, 8 e 11 ciclos de moagem e do cimento CP V ARI, obtidas por granulometria a laser.

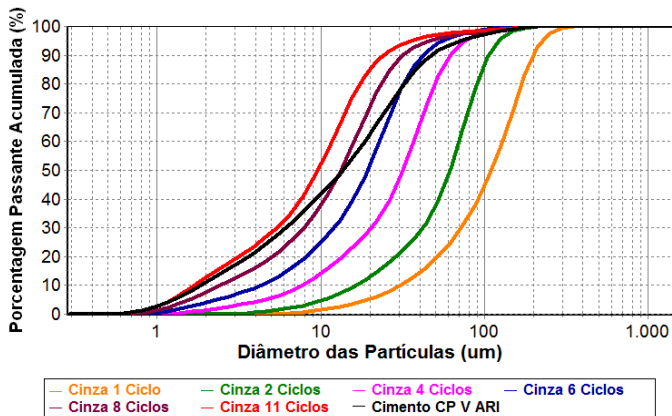


Figura 14: Distribuição das porcentagens passantes acumuladas das cinzas pesadas moídas com 1, 2, 4, 6, 8 e 11 ciclos de moagem e do cimento CP V ARI, obtidas por granulometria a laser.

Alguns ciclos de moagem não foram mostrados com o intuito de facilitar a visualização e comparação entre as diferentes granulometrias de cinza, entretanto seus valores foram avaliados na escolha das três granulometrias utilizadas neste estudo. Os primeiros ciclos de moagem proporcionavam uma mudança significativa na granulometria da cinza, contudo, próximo a 10 ciclos não se observou uma diferença entre o ciclo e seu subsequente, que justificasse mais um tempo de moagem, conforme pode ser visto na Figura 15.

Outra forma de confirmar o que foi citado anteriormente é analisar a evolução do diâmetro média das partículas da cinza pesada moída ( $d_{50}$ ) em função do número de ciclos de moagem. Na Figura 16 é mostrado a variação do  $d_{50}$  em função do número de ciclos de moagem da cinza pesada. Pode-se observar que a cinza pesada moída com um ciclo de moagem tem 50% das suas partículas com diâmetro inferior a 111  $\mu\text{m}$ , à medida que passa para dois ciclos de moagem o diâmetro passa para 62  $\mu\text{m}$ . Nota-se que a partir do sexto ciclos de moagem o diâmetro médio das partículas de cinza pesada moída fica entre 10 e 20  $\mu\text{m}$ , evidenciando a redução na taxa moagem da cinza pesada em função do número de ciclos.

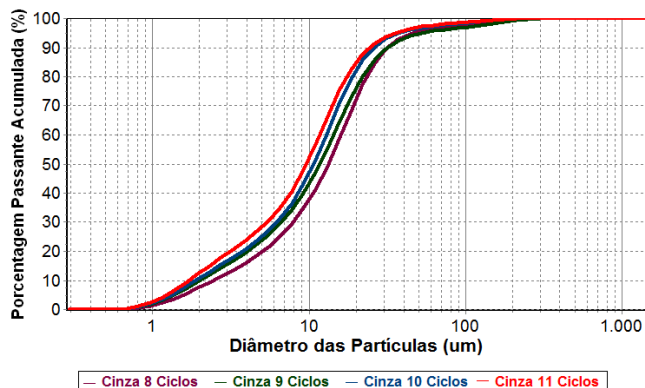


Figura 15: Distribuição das percentagens passantes acumuladas das cinzas 8, 9, 10 e 11 ciclos e cimento CP V ARI, obtidas por granulometria a laser.

De posse das 11 curvas granulométricas, e assumindo que a única variável entre elas foi o tempo de moagem, escolheu-se as cinzas pesadas moídas com 4, 8 e 11 ciclos de moagem. A escolha da cinza pesada moída com 11 ciclos deu-se por ser a única que possui granulometria mais fina que a do cimento; a cinza moída 8 ciclos foi escolhida por ter a granulometria mais próxima do cimento e a 4 ciclos apresentou uma granulometria um pouco mais distanciada do cimento, e foi selecionada objetivando avaliar o efeito físico-químico de partículas de maiores dimensões na pasta.

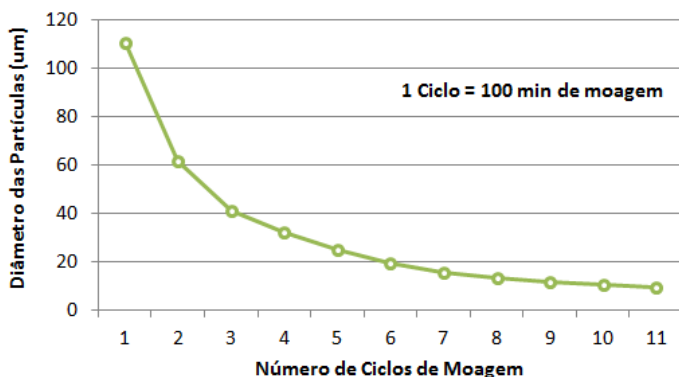


Figura 16: Variação do  $d_{50}$  em função do número de ciclos de moagem da cinza pesada moída.

Prosseguindo com as atividades de moagem, foram feitos lotes com 18 kg de cinza pesada moída, suficiente para dosagem das pastas com uma margem de segurança, para as três granulometrias escolhidas. Para conferência dos lotes produzidos, novamente foi realizado análise granulométrica a laser das cinzas 4, 8 e 11 ciclos. As granulometrias dos lotes de cinza pesada moída ficaram mais grossas que as amostras retiradas para o mesmo número de ciclos, contudo mantiveram o distanciamento granulométrico nas mesmas proporções, conforme pode ser visto nas Figura 17 e Figura 18.

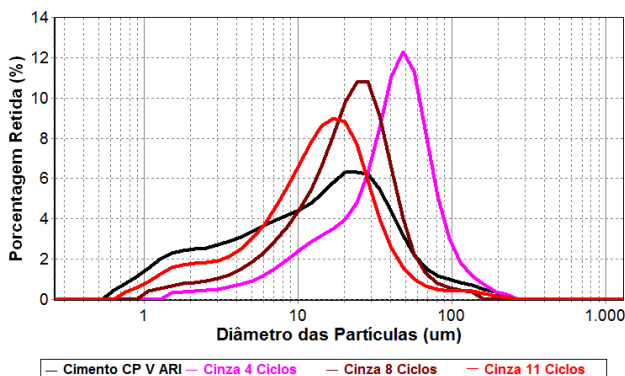


Figura 17: Distribuição das porcentagens retidas dos lotes de cinzas 4, 8, e 11 ciclos de moagem e do cimento CP V ARI, obtidas por granulometria a laser.

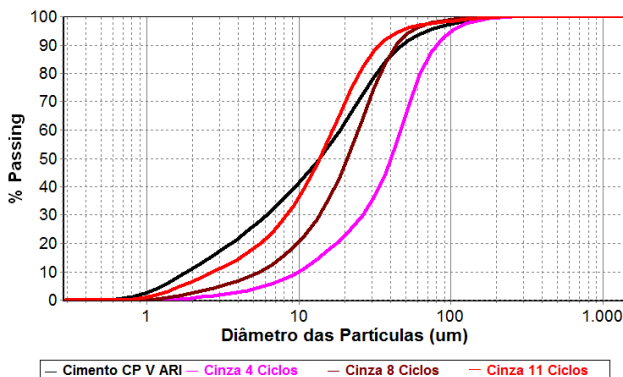


Figura 18: Distribuição das porcentagens passantes acumuladas dos lotes de cinza 4, 8 e 11 ciclos de moagem e do cimento CP V ARI, obtidas por granulometria a laser.



As cinzas moídas foram ensacadas e guardadas em tambores plásticos. A Tabela 12 apresenta os tempos de moagem para a produção dos lotes de cinza moída. As cinzas pesadas moídas passarão a ser chamadas no decorrer deste texto, em função do número de ciclos necessários para sua produção, ou seja, cinza 4 ciclos, cinza 8 ciclos e cinza 11 ciclos. Os valores estatísticos das granulometrias dos lotes de cinza 4, 8, e 11 ciclos, pode ser conferido na Tabela 13.

Tabela 12: Tempo necessário para produção dos lotes de 18 kg de cinza pesada moída.

Cinza	Massa (kg)	Nº de Ciclos	Tempo de cada ciclo (h)	Tempo Total moagem (h)	Massa total produzida (kg)	Tempo total (h)
Cinza 11 Ciclos	6	11	1,67	18,33	18	55
Cinza 8 Ciclos	6	8	1,67	13,33	18	40
Cinza 4 Ciclos	6	4	1,67	6,67	18	20

Tabela 13: Valores percentuais da granulometria dos lotes de cinza 4, 8 e 11 ciclos de moagem e do cimento CP V ARI, obtidos por granulometria a laser.

Material	D <sub>10</sub> (µm)	D <sub>50</sub> (µm)	D <sub>90</sub> (µm)	D <sub>máx.</sub> (µm)
Cimento CPV -ARI	1,85	13,67	47,56	209,30
Cinza 4 Ciclos	9,93	40,43	79,66	248,90
Cinza 8 Ciclos	5,58	20,91	43,70	148,00
Cinza 11 Ciclos	2,75	13,66	33,78	123,00

### 3.3.2. Dosagem das pastas

As primeiras atividades consistiram em definir quais seriam os parâmetros para fazer a substituição do cimento por cinza, pois poderia ser feito em massa ou em volume. Neste trabalho optou-se por fazer as substituições em volume. Também foi definido que não seria utilizado nenhum tipo de aditivo promotor de fluidez visando evitar distorções na análise da hidratação do cimento em função do teor de aditivo, quando feita a comparação entre pastas. Assim, a água do traço seria a única responsável por dar trabalhabilidade às pastas, logicamente que fatores físicos das partículas interfeririam nesse quesito, como empacotamento e forma das partículas.

A massa específica das cinzas 4, 8, 11 ciclos foi calculada pelo processo do picnômetro conforme ABNT NBR NM 52 (2009), obtendo-se valores de 2,47; 2,55 e 2,60 g/cm<sup>3</sup> respectivamente. Caso as

substituições do cimento por cinza pesada moída fossem realizadas em massa causariam dificuldades na mistura e homogeneização das pastas, principalmente para os teores de 30% e 50%, para cada relação água/aglomerante utilizada (em massa), devido à diferença dos valores de massas específicas das cinzas e do cimento ( $3,12 \text{ g/cm}^3$ ).

As pastas foram dosadas com água potável distribuída pela Companhia Catarinense de Água e Saneamento (CASAN). Para saber quais seriam os limites que as pastas suportariam para a relação água/aglomerante (a/ag), sem que houvesse exsudação, foram testadas 7 das 10 combinações possíveis entre cinza e cimento, previstas no programa experimental.

Inicialmente as pastas foram misturas com uma relação a/ag de 0,30. Na sequência, adicionava-se mais água, correspondente a um acréscimo de 0,02 na relação a/ag, até formar visualmente um filme de água exsudada sobre as pastas.

Para cada relação a/ag retirava-se uma quantia de pastas e depositava-se em um copo plástico, e pesava seu conteúdo antes de acrescentar mais água, com o objetivo de corrigir a relação a/ag. Os copos plásticos com pastas foram selados com sacos plásticos para evitar a perda de umidade para o ambiente. Após uma hora de repouso, tirava-se o plástico dos copos e fazia-se uma análise visual da exsudação. A Tabela 14 apresenta um resumo dos valores de a/ag que as pastas suportaram, sem que houvesse exsudação. Os valores não variaram significativamente em função da finura das cinzas, mas sim em função do teor de substituição.

De posse dos resultados para o limite de exsudação, pode-se concluir que o traço com apenas cimento necessitou de uma relação mínima de 0,35 para misturar os componentes e garantir a homogeneidade da pasta. Assumiu-se que esse valor seria o limite inferior para as pastas dosadas neste trabalho. Contudo, as pastas com 50% substituição demandavam menos água para sua mistura. Assim, para todas as combinações, cimento com cinza, foram dosados com uma relação a/ag de 0,35 e apenas os teores de 10% de substituição junto com a referência (apenas cimento) foram dosados com 0,40 de relação a/ag.

Tabela 14: Limite para relação água/aglomerante sem que houvesse exsudação das pastas com cinzas 4, 8 e 11 ciclos com teores de substituição 10, 30 e 50% e referência (cimento puro).

<b>Relação água/aglomerante (kg/kg) das pastas</b>				
<b>Teores de substituição</b>	<b>Cinza 4 Ciclos</b>	<b>Cinza 8 Ciclos</b>	<b>Cinza 11 Ciclos</b>	<b>Cimento CP V ARI</b>
10 (%)	0,38	-	0,40	0,38
30 (%)	0,36	0,36	-	
50 (%)	0,34	-	0,35	

As quantidades dos materiais usados nas dosagens das pastas estão na Tabela 15 e Tabela 16, para relação a/ag 0,35 e 0,40, respectivamente.

Tabela 15: Quantidade de materiais usados na dosagem das pastas com cinza 4 e 8 ciclos para os teores de 10, 30 e 50% de substituição e referência (cimento puro) para relação a/ag 0,35.

<b>a/ag (kg/kg)</b>	<b>0,35</b>						
<b>Materiais / Teor de substituição</b>	<b>Ref.</b>	<b>Cinza 4 Ciclos</b>			<b>Cinza 8 Ciclos</b>		
		<b>10%</b>	<b>30%</b>	<b>50%</b>	<b>10%</b>	<b>30%</b>	<b>50%</b>
cimento (g)	2982,8	2717,7	2167,4	1588,4	2718,6	2171,2	1592,8
cinza (g)	0,0	231,3	711,5	1216,7	238,7	733,3	1255,8
água (g)	1044,0	1032,2	1007,6	981,8	1035,1	1016,6	997,0

Tabela 16: Quantidade de materiais usados na dosagem das pastas com cinza 4, 8 e 11 ciclos para os teores de 10, 30 e 50% de substituição e referência (cimento puro) para relação a/ag 0,35 e 0,40.

<b>a/ag (kg/kg)</b>	<b>0,35</b>			<b>0,40 (10% de substituição)</b>			
<b>Materiais / Teor de substituição</b>	<b>Cinza 11 Ciclos</b>			<b>Ref.</b>	<b>Cinza 4 Ciclos</b>	<b>Cinza 8 Ciclos</b>	<b>Cinza 11 Ciclos</b>
	<b>10%</b>	<b>30%</b>	<b>50%</b>				
cimento (g)	2712,7	2155,0	1573,0	2775,8	2531,1	2531,5	2526,1
cinza (g)	241,5	740,0	1260,4	0,0	215,4	222,2	224,9
água (g)	1034,0	1013,3	991,7	1110,3	1098,6	1101,5	1100,4

### 3.3.3. Preparo, moldagem e cura dos corpos-de-prova

As pastas foram misturadas em argamassadeira de eixo planetário, seguindo o procedimento descrito abaixo:

- 1) Misturava-se a seco o cimento com a cinza (quando presente no traço), na própria cuba da argamassadeira, até atingir homogeneidade visual;
- 2) Adicionava-se, ao poucos, toda a água do traço, misturando o conteúdo com auxílio de uma espátula, durante 30 s;
- 3) Misturava-se por mais 4 min, na velocidade baixa de rotação da argamassadeira;
- 4) Interrompia-se o processo para análise visual da mistura e possível homogeneização com espátula (caso necessário), durante 60 s;
- 5) Misturava-se por mais 1 min, na velocidade alta de rotação da argamassadeira;
- 6) Retirava-se a amostra para o calorímetro isotérmico;
- 7) Moldava-se os corpos-de-prova.

Antes da escolha dos moldes, para resistência à compressão e módulo de elasticidade, existiam algumas dúvidas a respeito da variação de temperatura sofrida pelos corpos-de-prova de pastas com diferentes consumos de cimento. A hidratação do cimento poderia estar condicionando alguns corpos-de-prova à situação de cura térmica, influenciando possivelmente os resultados para as primeiras idades de hidratação. Existia a possibilidade de utilizar moldes metálicos ou de PVC, ambos cilíndricos de 5 x 10 cm.

Com o objetivo de responder a hipótese levantada, dosou-se duas pastas, uma com apenas cimento (Ref.) e outra com 50% de substituição de cimento por cinza 11 ciclos (50% 11 C), ambas com relação a/ag de 0,35. Foram moldados corpos-de-prova metálicos e de PVC, para ambas as pastas, e feito o monitoramento da temperatura, ao longo de aproximadamente 60 h em sala climatizada. Os dados foram obtidos por meio de um aquisidor de dados, da marca Agilent modelo 34970a com auxílio de termopares do tipo K.

A Figura 19 mostra a variação da temperatura dos corpos-de-prova para as duas pastas com os dois tipos de moldes. A pasta de cimento com molde de PVC foi a que obteve a maior variação de temperatura, aproximadamente 9°C, alcançando a temperatura máxima de 29,5°C. A mesma pasta, com molde metálico sofreu uma variação de temperatura de aproximadamente 6°C, e alcançou a temperatura de 26,5°C. As pastas com cinza 11 ciclos obtiveram variações menores de temperatura e respeitaram a mesmas proporções em função do tipo do molde. Para todas as combinações, o período que a temperatura manteve-se elevada foi de aproximadamente 10.

Diante disso, concluiu-se que os corpos-de-prova deveriam ser moldados em moldes metálicos e mantidos em sala climatizada, independente das pastas. Essa combinação apresentou resultados satisfatórios, tanto para a variação de temperatura dos corpos-de-prova, quanto pelo período que se manteve elevada.

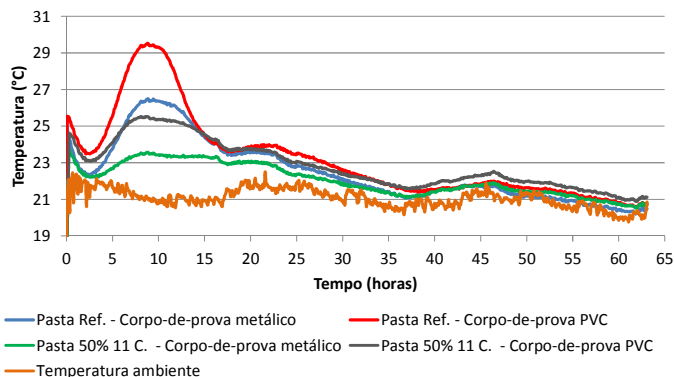


Figura 19: Variação da temperatura dos corpos-de-prova em moldes metálicos e de PVC, moldados com pasta de cimento e pasta com 50% de substituição de cimento por cinza 11 ciclos, mantidos em sala climatizada por aproximadamente 60 horas.

Antes da moldagem dos corpos-de-prova cilíndricos, as paredes do recipiente eram umedecidas por desmoldante a base de álcool. As pastas foram moldadas em 3 camadas, adensadas, cada uma, com mesa vibratória durante 10 segundos. O uso de desmoldante a base de álcool foi motivado devido à volatilidade da sua base, evitando possíveis contaminações das pastas pelo desmoldante. As três camadas, com 10 segundos de vibração cada, pareceu ser suficiente para expulsar as bolhas de ar e manter a pasta homogênea sem exsudar.

Após moldagem, os corpos-de-prova eram cobertos com sacos plásticos para evitar a perda de umidade das pastas, e foram mantidos em sala climatizada por 24 horas. Posteriormente, foram desmoldados e colocados em câmara úmida até as datas de rompimento.

A moldagem dos exemplares para análise termogravimétrica foram feitos em moldes de borracha de 2 x 4 x 0,5 cm e, cobertos para evitar a perda de umidade. Nesses moldes não foi utilizado desmoldante na forma, evitando uma possível contaminação, que agregaria mais uma variável para as análises. Os moldes e os corpos-de-prova de 2 x 4 x 0,5 cm, são mostrados na Figura 20. Os corpos de provas estão alinhados

em ordem para relação  $a/ag$ , começando pelas pastas de cimento com  $a/ag = 0,35$  (Ref.), seguido pelas pastas com cinza 4, 8 e 11 ciclos, nos teores de substituição de 10, 30 e 50%. Pela imagem, pode-se perceber que quanto maior é o teor de substituição do cimento por cinza, mais escuras ficam as pastas.

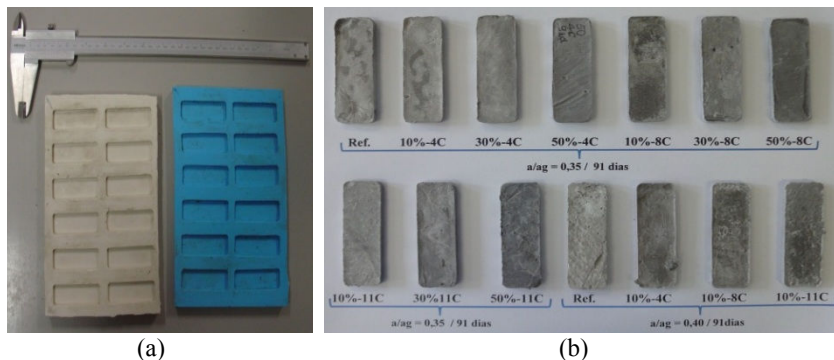


Figura 20: (a) moldes de borracha; (b) corpos-de-prova de pastas usados para as análises de TG e dTG aos 91 dias de hidratação.

Após 24 h da moldagem, os corpos-de-prova de 2 x 4 x 0,5 cm eram desmoldados e mantidos em câmara úmida. Como se tinha optado por não deixar os corpos-de-prova imersos em água saturada de hidróxido de cálcio, mas apenas em ambiente úmido, preferiu-se manter os corpos-de-prova em recipientes plásticos, para que não houvesse contaminação com as prateleiras da câmara úmida. Esses recipientes foram previamente furados no fundo e, feita uma base de brita 19/25 lavada. Esses furos junto com o lastro de brita serviram para evitar o acúmulo de água dentro dos potes, para que os corpos-de-prova não ficassem imersos, evitando a migração iônica por gradiente de concentração. Na Figura 21 pode-se visualizar esse recipiente.

Foi necessária a interrupção da hidratação das pastas (cimento e possivelmente a cinza) pelo fato de muitas das análises não poderem ser realizadas exatamente na idade especificada de hidratação. A escolha do procedimento de interrupção da hidratação e remoção da água em excesso das amostras foi feita de modo a evitar sua influência sobre os resultados dos ensaios.

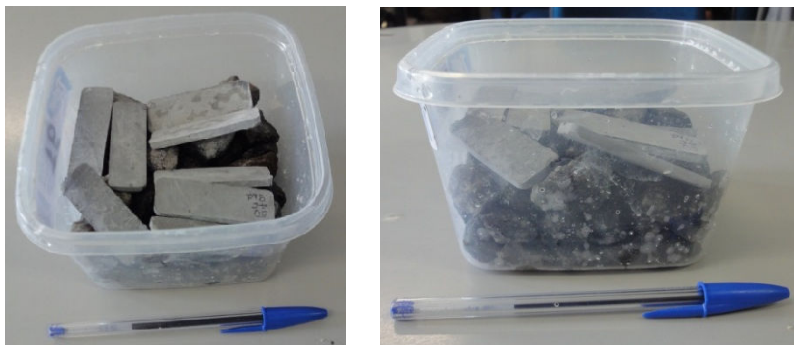


Figura 21: Recipiente plástico com os corpos-de-prova sobre a base de brita 19/25 lavada.

De acordo com alguns autores, são empregadas técnicas como a imersão em líquidos orgânicos polares, secagem em estufa a 105 °C por tempo determinado, secagem em vácuo e moagem em meio cetônico, para interromper a hidratação do cimento. Conforme Odler (1998) podem-se citar também outros processos de secagem em que a amostra é mantida, até que sua massa permaneça constante, em um dessecador conectado a um compartimento resfriado por uma mistura de gelo seco, CO<sub>2</sub> sólido, e etanol a uma temperatura de -79°C (*D-drying*) ou congelamento em nitrogênio líquido, seguido de liofilização (*Freeze-drying*).

Entretanto, TAYLOR (1997) ressalta que os líquidos orgânicos polares somente são completamente removidos das pastas de cimento por meio de procedimentos drásticos de secagem que afetam seriamente o material. A presença de líquidos orgânicos polares é indesejável, especialmente se as amostras destinam-se a análises térmicas, como TG e DTA, pois durante o aquecimento, pode haver reação com o C-S-H. Com relação à secagem em estufa, segundo Hoppe Filho e Cincotto (2007), aquecimento acima de 50 °C pode decompor parcialmente o C-S-H.

Assim, foi empregado neste trabalho o procedimento *freeze-drying* para interrupção da hidratação e secagem das amostras nas idades de estudo (7, 28 e 91 dias). A técnica consistiu basicamente na paralisação da hidratação por congelamento dos corpos-de-prova de 2 x 4 x 0,5 cm, por imersão em nitrogênio líquido (temperatura aproximada de -200°C). Posteriormente, as amostras congeladas foram secas pelo processo de liofilização (TERRONE, modelo Enterprise), até atingirem constância de massa, por um período aproximado de 72 horas. A

secagem a vácuo da água presente no interior dos poros e vazios das pastas por sublimação, faz-se necessário para evitar danos a matriz cimentícia, pela variação volumétrica da água em função da temperatura.

As amostras, após a liofilização, foram acondicionadas em tubos plásticos com tampa rosqueada e, estocadas em dessecador com sílica gel até o momento da moagem. O pó foi armazenado em *ependorfs*<sup>1</sup> de 2,5 ml, e devolvido ao dessecador até a data programada de cada análise. As amostras foram moídas em moinho vibratório de bola, (FRITSCH, modelo micro Pulverisette 0). Antes de iniciar a moagem no moinho, foi realizado uma pré-moagem dos corpos-de-prova com almofariz e pistilo de ágata. Para cada nova amostra, o moinho e sua bola, eram limpos com álcool e secos ao ar, para prosseguir com a moagem. Todas as amostras foram moídas por um tempo aproximado de 20 minutos. A Figura 22 (a) e (b) mostra, respectivamente, a bomba de vácuo ligada aos suportes refrigerados e o moinho vibratório de bolas.

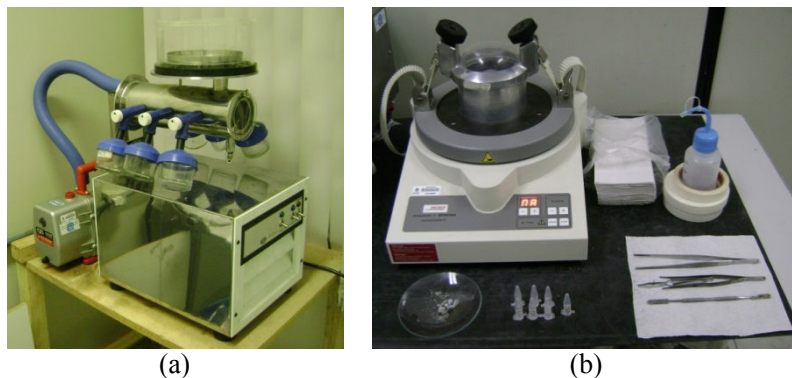


Figura 22: (a) liofilizador; (b) moinho de bola usado na moagem das amostras.

### 3.3.4. Calorimetria de condução

A reatividade do cimento e a influência da incorporação da cinza pesada moída são observadas pela evolução da hidratação das pastas. O perfil de liberação de calor na hidratação do cimento e dos cimentos compostos (cimento mais cinza) foi monitorado por 72 h de hidratação,

---

<sup>1</sup> Microtubo tipo Eppendorf com tampa, graduado.



em calorímetro de condução isotérmico Thermometric TAM AIR de oito canais, com sistema informatizado de aquisição de dados, com frequência média de leitura a cada 30 s. Esses ensaios foram realizados no Laboratório de NanoTec, Departamento de Engenharia Civil, da Universidade Federal de Santa Catarina.

Os ensaios foram realizados com uma porção de aproximadamente 12 g de pasta, para todas as 14 pastas definidas no programa experimental. Durante todo o período de aquisição de dados, a temperatura do equipamento foi mantida constante a 21°C. As pastas foram misturadas conforme item 3.3.3., e logo em seguida, foi retirado uma amostra para o calorímetro. O registro dos dados de calor liberado deu-se em média após 12 min do contato da água com os materiais secos. Dessa forma, não foi possível quantificar o calor liberado para os primeiros minutos de reação, atribuído, conforme Mostafa e Brown (2005), à molhagem dos grãos; solubilização dos aluminatos e sulfatos; hidratação da cal livre; formação de etringita e; caso haja, hemidratos ( $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ) no cimento, sua hidratação se processará para formação de gipsita dihidratada ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).

Com os ensaios de calorimetria, podem-se obter dois tipos de curvas em função do tempo, fluxo de calor ou taxa de calor liberado e calor total liberado ou calor de hidratação. Para ambos os casos, os valores são dados por unidade de massa de aglomerante e de cimento Portland. As curvas permitiram a determinação dos seguintes resultados, por meio dos critérios apresentados a seguir, conforme Mostafa; Brown (2005) e Silva (2001):

- Duração do período de indução;
- Inclinação da curva no período de aceleração pós-indução;
- Taxa máxima de calor no pico pós-indução;
- Calor total liberado em dado momento do ensaio.

Assumiu-se neste trabalho que o período de indução começa logo após a adição de água nos materiais secos (ainda na argamassadeira), se estendendo até as leituras no calorímetro. Sendo assim, o ponto final de indução foi a intersecção das extrapolações do seu trecho horizontal e da linha de regressão do período de aceleração da taxa de liberação de calor, conforme é mostrado na Figura 23, representado pelo cruzamento das duas retas. Na mesma figura, a inclinação da curva de ascensão, é o próprio coeficiente angular da reta. A taxa máxima de liberação de calor foi obtida por leitura direta nos dados, sem nenhum artifício para encontrá-la.

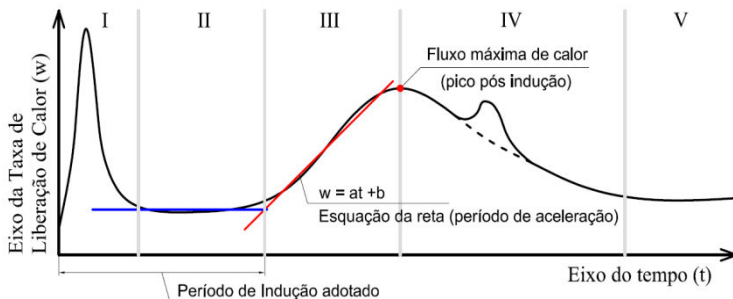


Figura 23: Representação esquemática da curva Taxa de liberação de calor em função do tempo e critérios para determinação das variáveis. Fonte: Adaptado de Silva (2001).

### 3.3.5. Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Diferencial (dTG)

Os ensaios de termogravimetria (TG) determinam a perda de massa das amostras em função da temperatura. Por meio da termogravimetria diferencial ou primeira derivada da TG em função da temperatura (dTG), são identificados os limites das parcelas de perda de massa. Conforme a faixa de temperatura atribuiu-se à decomposição térmica dos hidratos<sup>2</sup> (C-S-H, aluminatos entre outros), à desintegração do hidróxido de cálcio e à volatilização do anídrico carbônico do carbonato de cálcio. Portanto, esta técnica viabiliza o acompanhamento da evolução da hidratação ao longo do tempo. Logo, para verificação da hipótese de pozolanicidade da cinza pesada moída, foi realizado o quantitativo do hidróxido de cálcio e hidratos, juntamente com teores de carbonato de cálcio, para as devidas correções da carbonatação.

O equipamento utilizado para as análises conjugadas de TG e dTG foi um analisador térmico simultâneo SDT Q600, da marca TA *instruments*, o qual possui forno cilíndrico horizontal, com conversor digital acoplado a um microcomputador. Foram utilizados cadinhos de alumina sem tampa e a amostras com massa variando entre 18 e 20 mg. Como condicionante do ensaio foi utilizado gás nitrogênio 5.0 analítico

<sup>2</sup> Quando se tratar dos resultados de TG/dTG, o termo hidratos refere-se a todos os compostos produzidos na hidratação do cimento, exceto o hidróxido de cálcio.

para proteção da balança e purga dos gases volatilizados (100 ml/minuto). A taxa de aquecimento foi de 20°C/minuto entre 23°C e 1000°C. Esse equipamento pertence ao Laboratório de Nano Tecnologia, Departamento de Engenharia Civil, UFSC. Devido ao grande número de amostras e a disponibilidade do equipamento pôde-se realizar apenas uma análise termogravimétrica por amostra.

Para a determinação do teor de hidróxido de cálcio liberado na hidratação do cimento, para uma dada relação a/ag e idade de hidratação, basta aplicar o fator que relaciona a massa molecular do hidróxido de cálcio e a massa molecular da água, conforme a Equação 5.

$$Ca(OH)_2 = \frac{M_{Ca(OH)_2}}{M_{H_2O}} \cdot H_2O = \frac{74}{18} \cdot H_2O = 4,11 \cdot H_2O \quad \text{Equação 5}$$

onde,

$Ca(OH)_2$  – teor de hidróxido de cálcio (%);

$M_{Ca(OH)_2}$  – massa molecular do hidróxido de cálcio (74);

$M_{H_2O}$  – massa molecular da água (18);

$H_2O$  – perda de massa de água referente à decomposição do hidróxido de cálcio (%).

O teor de carbonato de cálcio presente nas amostras é determinado de forma análoga ao teor de hidróxido de cálcio, conforme a Equação 6.

$$CaCO_3 = \frac{M_{CaCO_3}}{M_{CO_2}} \cdot CO_2 = \frac{100}{44} \cdot CO_2 = 2,27 \cdot CO_2 \quad \text{Equação 6}$$

onde,

$CaCO_3$  – teor de carbonato de cálcio (%);

$M_{CaCO_3}$  – massa molecular do carbonato de cálcio (100);

$M_{CO_2}$  – massa molecular do dióxido de carbono ou anidro carbônico (44);

$CO_2$  – perda de massa referente à decomposição do dióxido de carbono (%).

Decorrente do processo de moagem, em atmosfera ambiente, poderia ocorrer a carbonatação das pastas em pó. Para verificar essa hipótese foi necessário comparar os percentuais de perda de massa, corrigidos na base de não voláteis, referentes ao carbonato de cálcio ao longo do tempo de hidratação para mesma pasta. Os percentuais de perda de massa não devem ser referenciados a massa inicial, pois à

quantidade de água na amostra é arbitrária, e varia com o tempo de hidratação (TAYLOR, 1997). Assim, todos os valores devem ser corrigidos para massa residual, calcinada a 1000 °C.

A comparação dos teores de carbonato de cálcio indicou que houve carbonatação das pastas, requerendo a correção dos resultados em função do consumo de hidróxido de cálcio. Existiu a necessidade de corrigir os teores carbonatados por dois processos distintos, um para as pastas de cimento e outro para pastas de cimento mais cinza.

Para as pastas de cimento, a correção seguiu conforme Equação 7, a qual representa a diferença de carbonato de cálcio encontrado no cimento e na pasta, independente da relação a/ag. O carbonato de cálcio formado a partir da carbonatação do hidróxido de cálcio foi convertido em equivalente teor de hidróxido, fazendo-se uso da Equação 8.

$$C_C = C_{\text{Pasta}} - C_{\text{Cimento}} \quad \text{Equação 7}$$

onde,

$C_C$  – carbonato de cálcio formado por carbonatação (%);

$C_{\text{Pasta}}$  – carbonato de cálcio determinado na pasta de cimento (%);

$C_{\text{Cimento}}$  – carbonato de cálcio determinado no cimento CP V ARI.

$$\text{Ca(OH)}_2 = \frac{M_{\text{Ca(OH)}_2}}{M_{\text{CaCO}_3}} \cdot C_C = \frac{74}{100} \cdot C_C = 0,74 \cdot C_C \quad \text{Equação 8}$$

onde,

$\text{Ca(OH)}_2$  – hidróxido de cálcio consumido por carbonatação (%);

$M_{\text{Ca(OH)}_2}$  – massa molecular do hidróxido de cálcio (74);

$M_{\text{CaCO}_2}$  – massa molecular do carbonato de cálcio (100);

$C_C$  – carbonato de cálcio formado por carbonatação (%).

A correção das pastas com cinza pesada moída, para mesma base de comparação, foi realizada em função da massa residual do cimento e da cinza e, suas massas de dosagem, conforme Equação 9. A massa residual do cimento foi apresentada na Figura 10 no item 3.2. Foi considerada como massa residual da cinza a média do resíduo calcinado a 1000 °C, das três granulometrias, conforme é mostrado na Figura 24.

$$F_{\text{correção}} = \frac{M_{\text{cimento}} \times R_{\text{cimento}} + M_{\text{cimento}} \times R_{\text{cinza}}}{M_{\text{cimento}} \times R_{\text{cimento}}} \quad \text{Equação 9}$$

onde,

$F_{\text{correção}}$  – fator de correção para os traços com cinza;

$M_{\text{cimento}}$  – massa de cimento do traço (g);

$M_{\text{cinza}}$  – massa de cinza do traço (g);

$R_{\text{cimento}}$  – resíduo do cimento calcinado a 1000 °C (96,52%);  
 $R_{\text{cinza}}$  – resíduo da cinza calcinada a 1000 °C (98,17%);

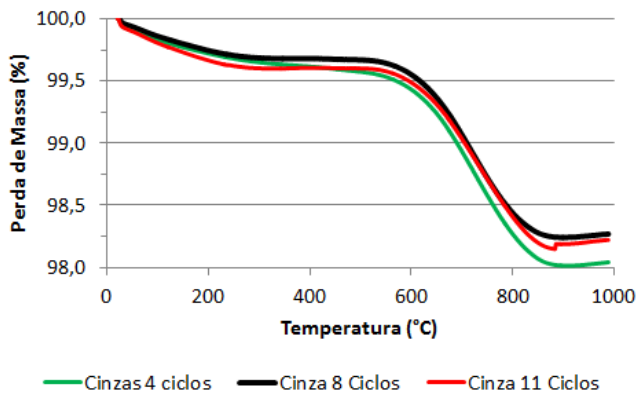


Figura 24: Termogravimetria da cinza pesada moída 4, 8, 11 ciclos.

Na Tabela 17 são apresentadas as faixas de temperatura que foram tomadas como referência neste trabalho. Contudo, cabe destacar que existem vários fatores que interferem nas faixas de temperatura relativos à instrumentação e a amostra, inclusive podendo haver sobreposição de picos, como é o caso de alguns aluminatos com os hidróxidos (TAYLOR, 1997).

Tabela 17: Fenômenos térmicos característicos observados no aquecimento de pastas de cimento em atmosfera inerte.

Composto	Natureza do Fenômeno	Faixa de temperatura (°C)
Evaporação da água livre	Endotérmico	~100
Desidratação parcial do C-S-H	Endotérmico	115 a 125
Desidratação parcial das Fases AFt	Endotérmico	135 a 140
Desidratação da gipsita	Endotérmico	145 a 165
Desidratação parcial das fases AFm	Endotérmico	185 a 200
Desidratação do $C_3AH_6$	Endotérmico	250 a 310 e 450 a 550
Desidratação do $Ca(OH)_2$	Endotérmico	425 a 550
Decomposição do $CaCO_3$	Endotérmico	500 a 700
Desidratação do $Mg(OH)_2$	Endotérmico	350 a 420
Decomposição do $MgCO_3$	Endotérmico	450 a 520

Fonte: (BIERNACKI et al., 2001; SILVA, 2001; PAAMA et al., 1998; TAYLO, 1996; )

### **3.3.6. Determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado pelo método de Chapelle modificado – ABNT NBR 15895 (2010)**

Com objetivo de avaliar a reatividade das três granulometrias distintas de cinza pesada frente ao hidróxido de cálcio, foi realizado o ensaio de Chapelle Modificado, em conformidade com a ABNT NBR 15895 (2010), obtendo como resultado o Índice de Atividade Pozolânica Chapelle (IAP-C), que corresponde ao teor de hidróxido de cálcio fixado, em miligramas, por gramas do suposto material pozolânico. Para todas as cinzas foram realizadas 2 repetições, sendo que, para cada uma delas, tinha-se volume de solução suficiente para realizar duas titulações. Assim, para cada granulometria de cinza, pode-se fazer a média de 4 medidas de IAP-C.

Embora não esteja citado na ABNT NBR 15895 (2010), algumas atividades durante o ensaio foram padronizadas. Todas as soluções, medidas em volume, foram uniformizadas em massa. Foi padronizado o volume de 0,5 ml para o indicador, solução alcoólica de fenolftaleína, medida em pipeta graduada, para todas as amostras. A titulação foi realizada sempre no mesmo recipiente de vidro, sendo que a solução foi homogeneizada por meio de agitador magnético. No instante de virada da solução de fenolftaleína, foi medido o pH com papel indicador (1-14), com a finalidade de encontrar algum erro na titulação (excesso da solução de ácido clorídrico).

### **3.3.7. Resistência mecânica à compressão e Módulo estático de elasticidade à compressão**

Para avaliar a atividade pozolânica por meio da resistência à compressão simples de pastas e seus respectivos módulos de elasticidade foram moldados nove corpos-de-prova para cada mistura, sendo três para cada idade. Os corpos-de-prova foram ensaiados à compressão no Laboratório de Materiais de Construção da Universidade Federal de Santa Catarina em prensa Shimadzu, modelo UH-2000KNA, em escala de 400 kN.

Antes de realizar os ensaios mecânicos, todos os corpos-de-prova foram cuidadosamente fresados. Os ensaios de resistência à compressão foram realizados em conformidade com a ABNT NBR 5739 (2007), usando-se uma rótula, de raio condizente com diâmetro dos corpos-de-prova, para corrigir falhas no paralelismo nas faces do corpo-de-prova cilíndrico.

Nas idades de 7 e 28 dias foram rompidos os três corpos-de-prova da série. Para a idade de 91 dias foi calculado o módulo de elasticidade, entretanto não foi possível instrumentar os corpos-de-prova até sua ruptura, a custo de danificar os relógios comparadores. Assim, foi rompido primeiramente um corpo-de-prova objetivando estimar a resistência à compressão dos outros dois. Padronizou-se um limite de carga que seria instrumentado os corpos-de-prova, sendo 50% da carga de ruptura do primeiro corpo-de-prova ensaiado da série de três. Após atingir o carregamento estipulado, descarregava-se e desmontava o aparato para medir a deformação e, prosseguia o ensaio de resistência à compressão para os dois últimos corpos-de-prova.

O suporte para medir a deformação do corpo-de-prova de pasta, conforme mostrado na Figura 25, foi equipado com dois relógios comparadores, com precisão de 1  $\mu\text{m}$ , preso a dois anéis, que eram fixados, em paralelo no corpo-de-prova, com uma base de medida de 5 cm. Essa configuração do suporte fez-se necessário pois os dois relógios são indispensáveis para corrigir possíveis heterogeneidades do corpo-de-prova, que causam deformações diferenciais; e a leitura da deformação é feita na região central do corpo-de-prova, uma vez que, as regiões inferiores e superiores, estarão sujeitas ao efeito de confinamento dos pratos da prensa.



Figura 25: Suporte para cálculo módulo estático de elasticidade à compressão em corpo-de-prova cilíndrico 5 x 10 cm.

Optou-se por calcular o módulo de deformação secante ( $E_{cs}$ ), o qual é aplicável, quando há interesse na simulação de uma estrutura cuja carga permanente prevaleça. A rotina de cálculo e validação dos

resultados dos módulos foi realizada segundo a ABNT NBR 8522/2008, exceto pela pausa de 60 segundos antes de fazer a leitura de deformação para as duas tensões (0,5 MPa e 30% da tensão de ruptura). Cabe ressaltar que a referida norma especifica um método para a determinação do módulo estático de elasticidade à compressão do concreto endurecido, em corpos-de-prova cilíndricos. Entretanto, não se observou nenhum prejuízo nos resultados ao segui-la.



## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

São apresentados neste capítulo, os resultados obtidos nos ensaios das pastas de cimento. Os resultados estão divididos conforme o tipo de ensaio, na mesma ordem de descrição adotada nos subitens 3.3.4 a 3.3.7.

Com o objetivo de facilitar a leitura dos resultados em gráficos, tabelas ou no próprio corpo do texto, o nome das misturas foi abreviado, respeitando a sequência de substituição, tempo de moagem da cinza e relação água/aglomerante. Uma pasta com 10% de substituição de cimento por cinza pesada moída, com 4 ciclos de moagem, e relação água/aglomerante de 0,35, recebeu a nomenclatura de 10% 4C. 0,35. As duas pastas referência foram nomeadas em função da relação a/ag, como Ref. 0,35 e Ref. 0,40.

A exposição dos resultados obtidos em cada ensaio foi dividida em duas partes: apresentação dos resultados, onde são descritos na forma de textos, gráficos e tabelas; e discussões sobre os resultados, buscando atribuir explicações ao comportamento e tendência dos dados, junto com a literatura do assunto.

### 4.1. Calorimetria de Condução

#### 4.1.1. Apresentação dos resultados

As curvas taxa de calor liberado (mW/g) e calor total liberado (J/g), por massa de aglomerante e de cimento, plotadas em função do tempo, são mostradas nas Figura 26, Figura 27, Figura 28 e Figura 29 e seus resultados numéricos são apresentados na Tabela 18 e na Tabela 19. Devido ao grande número de amostras (14), os gráficos foram divididos em função da referência de massa, finura da cinza pesada moída e teores de substituição de cimento.

Observa-se que a incorporação de cinza pesada moída nas pastas não promoveu alterações significativas no perfil típico das curvas de taxa de liberação de calor e calor total liberado em relação às pastas de cimento CP V ARI, independentemente da referência de massa. Em todas as curvas de taxa de liberação de calor foi observado um pico inicial intenso e agudo, o qual foi desconsiderado das análises, seguido de um patamar referente ao período de indução. O final do período de indução é concomitante com o início do período de aceleração do pico pós-indução, que apresenta configuração arredondada, com suave ressaltos na parte superior. As pastas com maior teor de substituição de cimento tiveram este ressaltos suavizados.

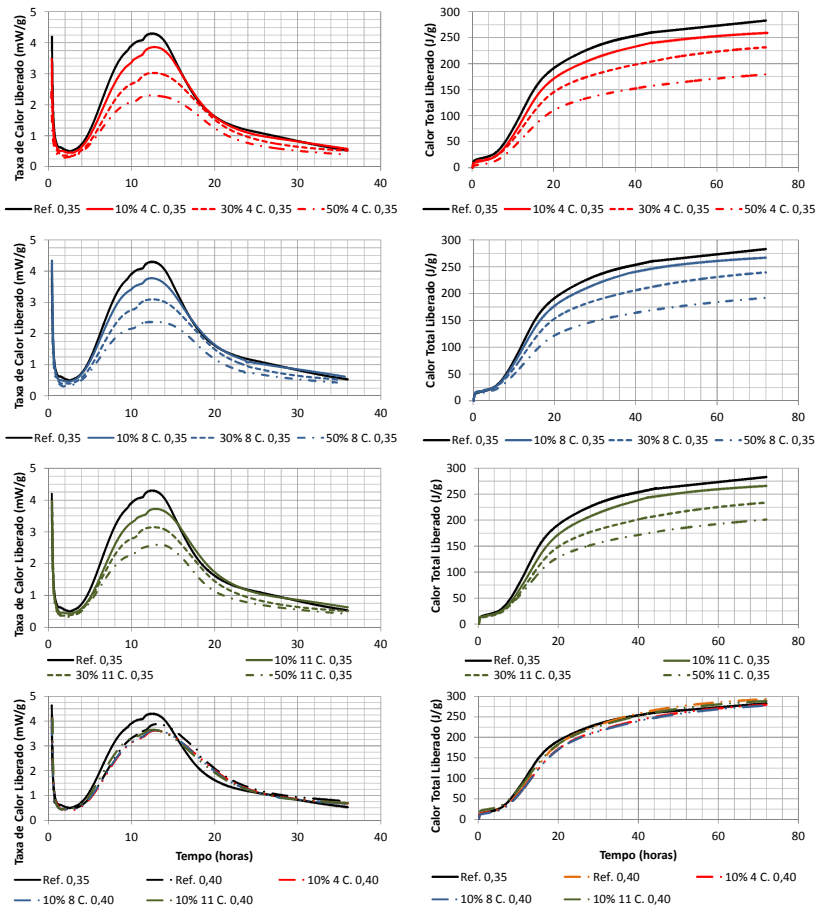


Figura 26: Curvas de calorimetria de condução das pastas analisadas em função da massa de aglomerante.

Essa saliência no pico pós-indução tem sido muitas vezes associado à transformação da Aft (etringita -  $[AlO_4]^- + 3[SO_4]^{2-} + 6[Ca]^{2+} + nH_2O$ ) em AFm (monossulfato -  $[AlO_4]^- + [SO_4]^{2-} + 4[Ca]^{2+} + nH_2O$ ), devido a baixa relação sulfato/aluminato na fase aquosa durante a primeira hora da hidratação, ou, também, pela própria cristalização da Aft (TAYLOR, 1997; MEHTA e MONTEIRO, 2008).

A análise da Figura 26 e da Figura 27, junto com a Tabela 18, permite observar que a cinza pesada moída, em diferentes granulometrias e teores de substituição, teve pouca influência no período

de indução. Para a relação a/ag de 0,35, observa-se que quase todas as pastas obtiveram uma pequena redução no tempo de indução, em relação ao período da pasta referência, sendo mais pronunciado para os teores de 50% de substituição. A pasta 50% 8C. 0,35 foi a que obteve a maior redução (-5,5%), representando uma diferença de, aproximadamente, 13 min em relação à pasta de cimento referência. As pastas com relação a/ag de 0,40, seguiram a mesma tendência de redução no tempo de indução. A mistura 10% 8C. 0,40 foi a que obteve a maior redução (15,3%), representando uma diferença aproximada de 40 min em relação à referência.

Tabela 18: Resultados numéricos relativos às curvas de fluxo de calor liberado e calor liberado, referente em massa de cimento e aglomerante, para o período de indução e aceleração o pico pós-indução.

PASTAS	PERÍODO DE INDUÇÃO			INCLINAÇÃO DO PICO PÓS-INDUÇÃO (W/h.g)	
	TEMPO (horas)	CALOR LIBERADO (J/g)		Aglomerante	Cimento
		Aglomerante	Cimento		
Ref. 0,35	4,09	21,65	21,65	0,69	0,69
10% 4 C. 0,35	4,11	16,09	17,46	0,59	0,64
30% 4 C. 0,35	4,05	17,36	23,05	0,46	0,61
50% 4 C. 0,35	3,94	8,54	15,07	0,36	0,63
10% 8 C. 0,35	3,94	21,03	22,88	0,59	0,64
30% 8 C. 0,35	4,01	22,01	29,44	0,47	0,63
50% 8 C. 0,35	3,87	17,16	30,69	0,37	0,66
10% 11 C. 0,35	4,26	19,95	21,72	0,58	0,63
30% 11 C. 0,35	4,08	17,40	23,37	0,48	0,65
50% 11 C. 0,35	3,90	18,95	34,13	0,40	0,71
Ref. 0,40	4,39	22,20	21,71	0,55	0,55
10% 4 C. 0,40	4,27	20,42	22,16	0,53	0,57
10% 8 C. 0,40	3,72	17,64	19,19	0,52	0,56
10% 11 C. 0,40	4,02	27,50	29,95	0,56	0,61

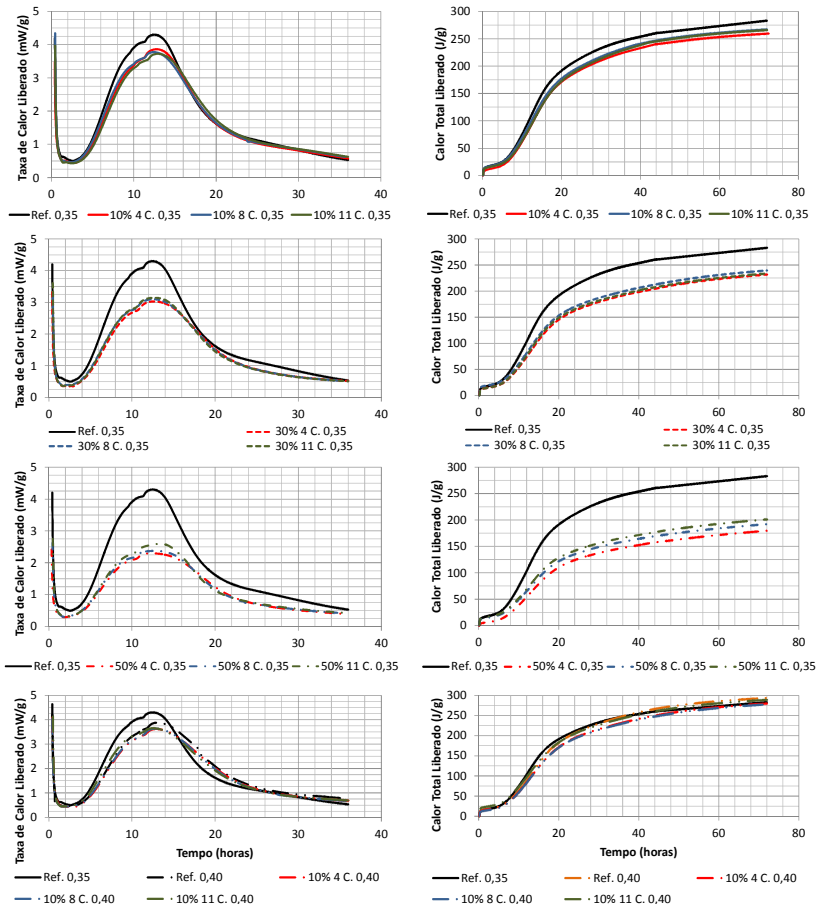


Figura 27: Comparação das curvas de calorimetrias de condução para os mesmos teores de substituição de cimento por cinza, referente à massa de aglomerante.

Com relação ao calor liberado no período indução referente à massa de aglomerante, pode-se perceber que a adição de cinza pesada moída, diminui a liberação de calor, independente da relação a/ag. A mistura 50% 4C. 0,35 foi a que obteve a maior redução (60,6%). A mesma análise pode ser feita referente à massa de cimento Portland. Nota-se que a adição de cinza aumenta a liberação de calor, principalmente para as cinzas 8 e 11 ciclos de moagem, progressivamente em função do teor de substituição do cimento. A pasta 50% 11C. 0,35 obteve um acréscimo de 57,6% em relação à pasta de

cimento referência. O aumento da relação a/ag também influenciou na liberação de calor, a pasta 10% 11C. obteve 37,6% de ganho na liberação de calor pelo fato de ter mais água na mistura.

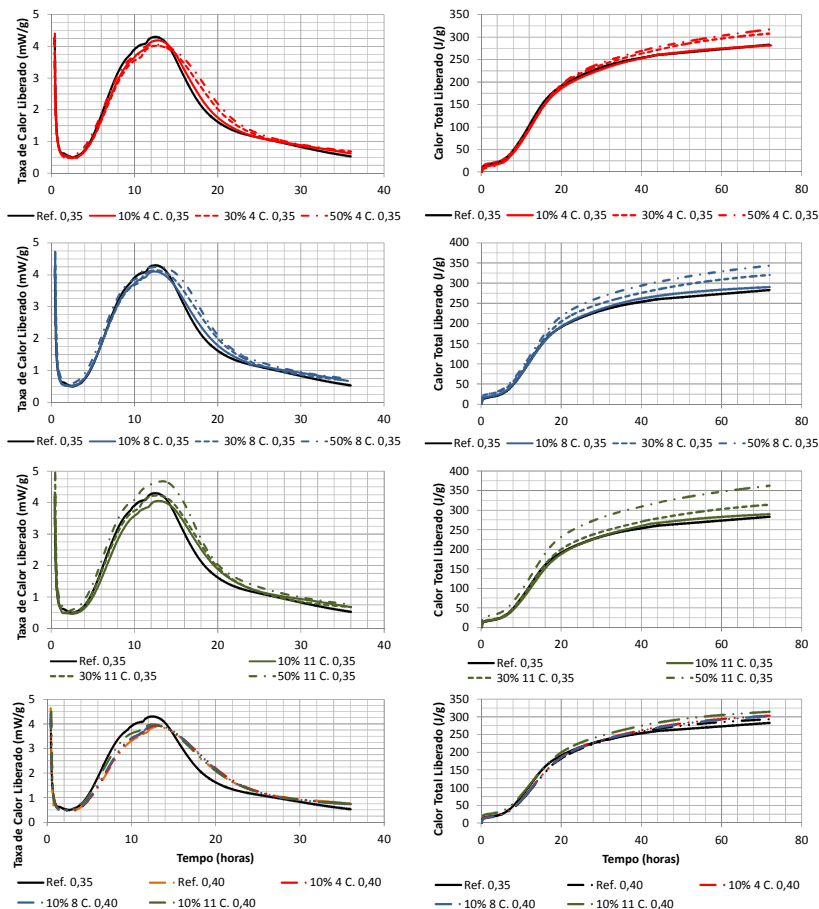


Figura 28: Calorimetria de condução das pastas analisadas em função da massa do cimento Portland.

As adições de cinza pesada moída, nas pastas de cimento, promoveram decréscimos na inclinação da curva no período de aceleração pós-indução, referente à massa de aglomerante, conforme Tabela 18. Essa diminuição é mais acentuada com o aumento dos teores de substituição, independente da granulometria das cinzas. A pasta

50% 4C. 0,35 obteve a menor taxa, com uma redução de 48,6 %. O aumento da relação a/ag amenizou os decréscimos. Os valores alcançados em função da massa de cimento seguiram a mesma tendência, contudo não houve grandes variações para os diferentes teores de substituição.

Tabela 19: Resultados numéricos relativos às curvas de fluxo de calor liberado e calor liberado, referente em massa de cimento e aglomerante, para o período de desaceleração do pico pós-indução.

PASTAS	VALORES REFERENTES AO PICO PÓS-INDUÇÃO				CALOR TOTAL LIBERADO** (J/g)	
	TEMPO (horas)	Aglomerante (W/h.g)	Cimento (W/h.g)	CALOR TOTAL LIBERADO* (J/g)		
				Aglomerante	Cimento	
Ref. 0,35	12,48	4,30	4,30	110,97	110,97	283,02
10% 4 C. 0,35	12,75	3,86	4,19	97,24	105,51	259,24
30% 4 C. 0,35	12,65	3,03	4,02	80,84	107,38	231,72
50% 4 C. 0,35	12,31	2,30	4,06	56,73	100,19	179,54
10% 8 C. 0,35	12,40	3,77	4,11	99,85	108,62	266,94
30% 8 C. 0,35	12,53	3,10	4,14	87,33	116,82	239,54
50% 8 C. 0,35	12,79	2,37	4,24	71,87	128,53	192,08
10% 11 C. 0,35	12,92	3,72	4,05	99,60	108,47	265,80
30% 11 C. 0,35	12,67	3,14	4,22	84,27	113,21	233,66
50% 11 C. 0,35	13,39	2,60	4,68	82,04	147,79	201,08
Ref. 0,40	13,08	3,88	3,88	103,75	101,47	293,38
10% 4 C. 0,40	12,93	3,62	3,93	95,78	103,93	279,53
10% 8 C. 0,40	12,87	3,63	3,95	94,34	102,62	277,57
10% 11 C. 0,40	12,53	3,65	3,98	104,33	113,61	288,72

\* calor total liberado até o pico máximo da taxa de liberação de calor;

\*\* calor total liberado em 72 h de monitoramento no calorímetro de condução.

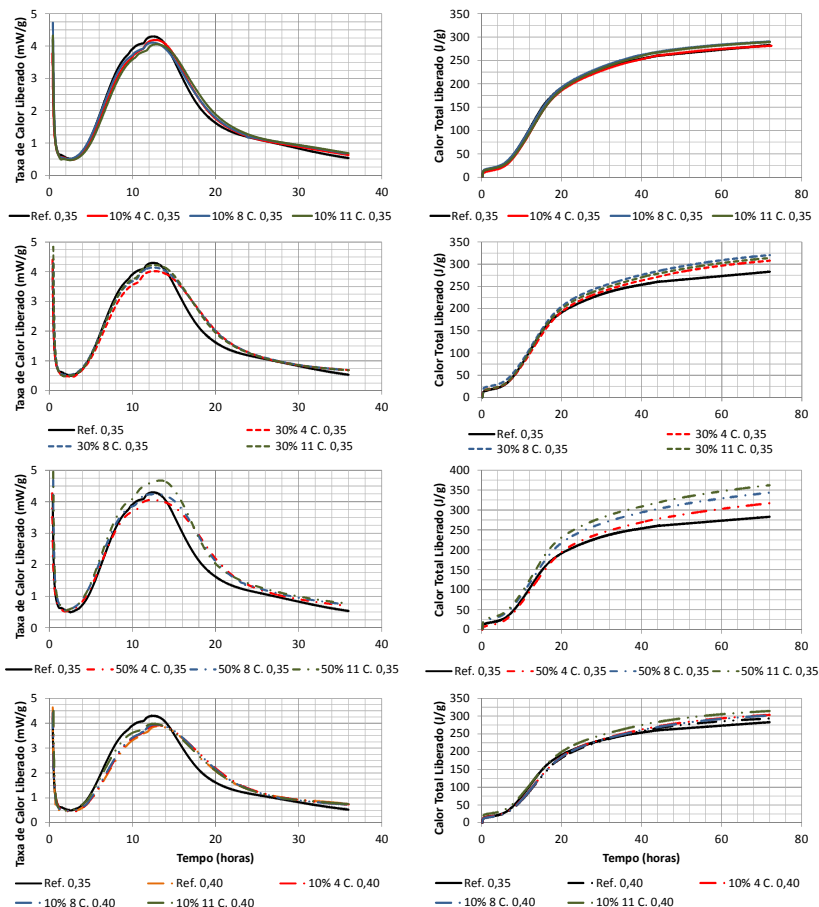


Figura 29: Comparação dos resultados de calorimetrias de condução para os mesmos teores de substituição de cimento por cinza, referente à massa de cimento Portland.

A máxima taxa de liberação de calor para massa de aglomerante foi influenciada pela adição das cinzas, diminuindo principalmente em função do teor de substituição de cimento. A pasta 50% 4C. 0,35 teve uma redução de 46,5% na taxa de liberação de calor. As misturas com relação a/ag de 0,40 tiveram essa diminuição mais suave, e não diferiram em relação a finura das cinzas. Referenciando as pastas à massa de cimento Portland, os valores máximos do pico pós-indução foram menores, entretanto em percentuais relativamente baixos. A mistura 50% 11C. 0,35 teve a maior variação percentual (8,8%), e a

única que aumentou o valor máximo de taxa, para relação a/ag de 0,35. Com relação a maior disponibilidade de água, os valores máximos de taxa tiveram um aumento médio de 1,86%. A granulometria pouco interferiu nesse quesito.

Os valores do calor total liberado em 72 h de ensaio referentes à massa de aglomerante diminuíram proporcionalmente em função do aumento do teor de substituição. As pastas 50% 4C. 0,35 e 50% 11C. 0,35 obtiveram, respectivamente, uma redução de 36,6 e 29 %, enquanto as pastas 10% 8C. 0,35 e 10% 11C. 0,35 tiveram os menores percentuais de redução, 5,68 e 6,08%, respectivamente. Com a análise referente à massa de cimento percebe-se que o calor total liberado aumentou em função do teor de substituição e finura das cinzas. A pasta 50% 11C. 0,35 obteve um acréscimo de 28%, o maior entre as misturas analisadas.

#### **4.1.2. Discussões dos resultados de calorimetria de condução**

Com o objetivo de comparar as pastas, em termos do tempo de indução, poderia se dizer que o final do período de indução é concomitante com o início de pega e, o tempo necessário para atingir o pico pós-indução, o fim de pega. Entretanto, algumas ressalvas devem ser feitas. Conforme Mehta e Monteiro (2008), os fenômenos de enrijecimento, pega e endurecimento são manifestações físicas das reações progressivas de hidratação do cimento. O tempo de início e fim de pega do cimento são pontos arbitrariamente definidos por algum método de ensaio, como ensaios de resistência à penetração, conforme ABNT NBR NM 65 (2003), ensaiado em pasta de consistência normal, em condições prescrita pela ABNT NBR NM 43 (2003). Logo, esse método não registra uma alteração específica nas características físico-químicas das pastas de cimento.

Os questionamentos com relação ao ensaio de resistência à penetração surgem com respeito à consistência normal das pastas, e justificam o fato desse ensaio não ter sido realizado neste trabalho. Fica clara a validade desse método para diferentes lotes do mesmo cimento. Contudo é discutível seu resultado para cimento com finuras distintas, devido à necessidade de atingir a consistência normal, pois cimentos mais finos demandam mais água. Consequentemente, o aumento a/ag, também aumenta o distanciamento dos grãos de cimento, implicando na resistência, imposta pela pasta, à penetração da agulha, podendo gerar distorções nos resultados.

Cabe destacar também a validade das análises das curvas extraídas do ensaio de calorimetria referentes à massa de cimento, pelo



próprio mecanismo de aquisição de dados do calorímetro. Ao longo do ensaio, as amostras ficam dentro de um bloco, com temperatura controlada e constante. Logo, o calor liberado na hidratação do cimento é quantificado e eliminado da amostra, evitando uma possível interferência na cinética das reações.

Prosseguindo com a análise, pode-se observar que o período de indução não sofreu grandes variações em função da granulometria e dos teores de substituição de cimento por cinza pesada moída. Conforme pode ser observado na Figura 30, não há grandes variações, mas pode-se notar uma tendência de diminuição do tempo de indução em função do teor e da relação  $a/ag$ . O mesmo não ocorre para as pastas com relação  $a/ag$  de 0,40, podendo-se dizer que a redução do período de indução é mais pronunciada, podendo chegar a uma redução de 40 minutos em relação a pasta referência. Massazza (1998) afirma que as possíveis alterações no calor liberado na hidratação das pastas estão associadas à adsorção dos íons  $Ca^{2+}$  pela superfície da pozolana, podendo eventualmente favorecer a hidratação da alita ( $C_3S$ ). Entretanto, a área específica, composição química e estado físico da superfície, vão influenciar a velocidade de liberação de álcalis, podendo contribuir para aceleração da hidratação inicial do cimento.

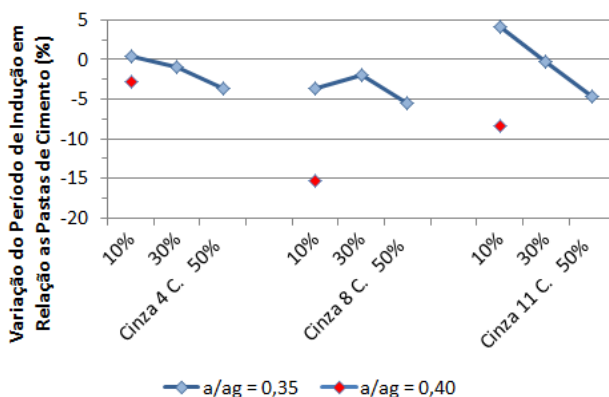


Figura 30: Variação, relativa às pastas referências, para período de indução das pastas com incorporação de cinza pesada moída.

Com relação ao calor total liberado em 72 horas, em função da massa de cimento, observa-se que há um acréscimo em função do teor. Percebe-se que a variação da relação  $a/ag$ , pouco influencia nos resultados de liberação de calor, para o período analisado. Nota-se

também que há um aumento pronunciado do calor liberado para os teores de 50% de substituição em função da granulometria das cinza pesada moída.

Os valores percentuais relativos às pastas de cimento, por grama de cimento Portland, são mostrados na Figura 31. Segundo Massazza (1998) o calor total liberado pelo cimento representa as reações globais que ocorrem durante a hidratação, significando que a adição incorporada na pasta está acelerando a hidratação do cimento Portland.

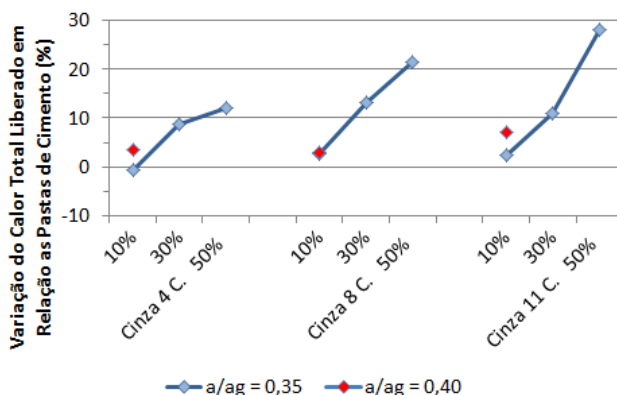


Figura 31: Percentual do calor total liberado em 72 horas, por grama de cimento Portland, em relação às pastas referência.

#### 4.2. Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Diferencial (dTG)

Todos resultantes dos ensaios de TG e dTG estão apresentadas no Apêndice A. Para melhor compreensão da metodologia proposta e efeito de visualização, são mostradas na Figura 32 as curvas termogravimétricas de duas pastas, Ref. 0,35 e 50% 11C, 0,35. Prontamente é possível identificar as três reações principais ocorridas durante o aquecimento das amostras (picos da curva dTG em azul), correspondentes aos hidratos, hidróxido de cálcio e o carbonato de cálcio.

É possível observar, para ambas as pastas, que o pico de carbonato de cálcio está aumentando ao longo do tempo, indicando a carbonatação das pastas. Essa análise preliminar deve ser feita sempre para a mesma pasta ao longo do tempo, uma vez que, estará dentro da mesma base de não voláteis (mesma proporção entre as massas de cimento e cinza). Com os percentuais da Figura 32 pode-se obter os

valores apresentados na Tabela 20, os quais são corrigidos pela massa residual, e calculando os teores de hidróxido de cálcio e carbonato de cálcio. Como comentado anteriormente, pode-se perceber que os teores de carbonato de cálcio, já corrigidos, estão aumentando ao longo do tempo. Para a correção da carbonatação deve-se fazer uso dos dados da análise termogravimétrica do cimento, mostrado na Tabela 21, conforme Figura 10, apresentada no item 3.2.

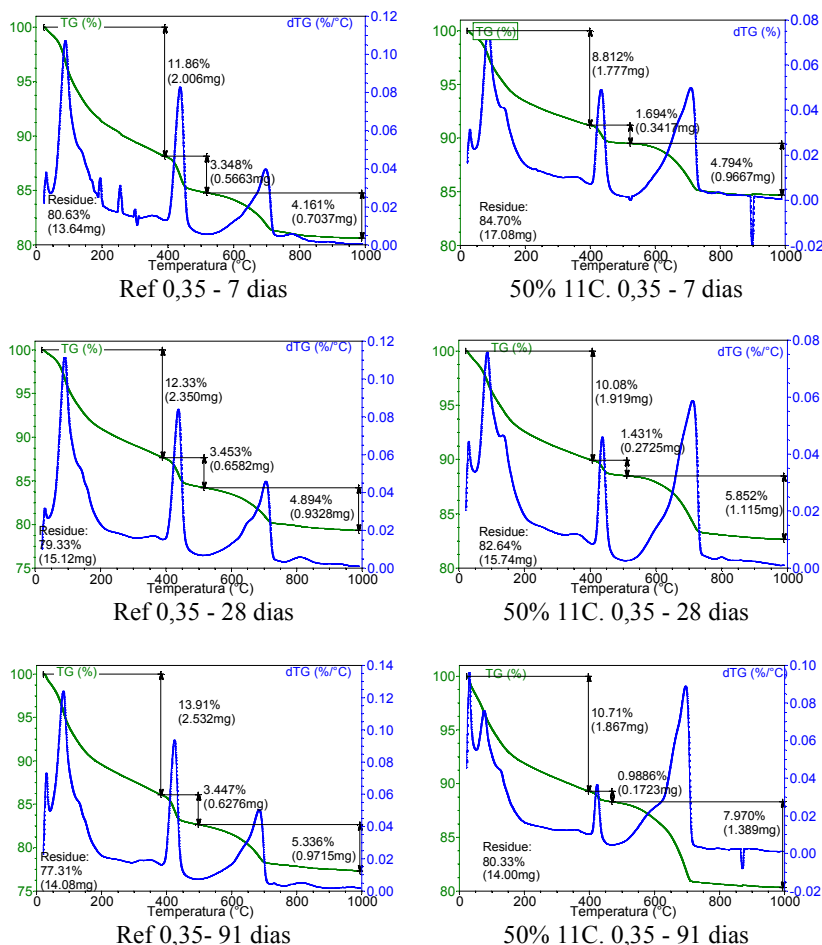


Figura 32: Termogravimetria das pastas Ref. 0,35 e 50% 11C. 0,35 para os 7, 28 e 91 dias de hidratação.

Uma das hipóteses assumidas neste trabalho foi a de que as pastas deveriam apresentar o mesmo percentual relativo de carbonato de cálcio do cimento. Como a pasta de cimento e o próprio cimento tem a mesma base calcinada, bastaria subtrair o carbonato de cálcio presente na pasta pelo valor encontrado no cimento ( $11,71 - 6,23 = 5,48$ ). O resultado encontrado nessa subtração precisa ser convertido em hidróxido pela Equação 8 ( $5,48 \times 0,74 = 4,06$ ), e acrescido do valor encontrado na pasta, para o hidróxido de cálcio ( $4,06 + 17,06 = 21,12$ ). Os valores encontrados na Tabela 22, seguem a mesma rotina de cálculo apresentada anteriormente, para todas as idades. Os percentuais de água e de dióxido de carbono devem ser recalculados para os novos teores de hidróxido de cálcio e carbonato de cálcio.

Tabela 20: Teores de perda de massa corrigidos para massa residual, pasta Ref. 0,35.

Idade de hidratação	Água combinada com os hidratos (%)	Hidróxido de Cálcio (%)		Carbonato de cálcio (%)		Massa residual (%)
		H <sub>2</sub> O	Ca(OH) <sub>2</sub> *	CO <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub> *	
7	11,86	3,35	17,06	4,16	11,71	80,63
28	12,33	3,45	17,88	4,89	14,00	79,33
91	13,91	3,45	18,22	5,34	15,67	77,31

\*Teores já corrigidos para massa residual e multiplicados pela razão entre massas moleculares 4,11 e 2,27, respectivamente.

Tabela 21: Teores de perda de massa do cimento CP V ARI.

Idade de hidratação	Água combinada com os hidratos (%)	Hidróxido de Cálcio (%)		Carbonato de cálcio (%)		Massa residual (%)
		H <sub>2</sub> O	Ca(OH) <sub>2</sub> *	CO <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub> *	
**	0,64	0,19	0,80	2,65	6,23	96,52

\*Teores já corrigidos para massa residual e multiplicados pela razão entre massas moleculares 4,11 e 2,27, respectivamente.

\*\* Ensaio realizado próximo à data de mistura das pastas analisadas neste trabalho.

Tabela 22: Teores de perda de massa, corrigido a carbonatação, para pasta Ref. 0,35.

Idade de hidratação	Água combinada com os hidratos (%)	Hidróxido de Cálcio (%)		Carbonato de cálcio (%)		Massa residual (%)
		H <sub>2</sub> O	Ca(OH) <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	
7	14,71	5,14	21,12	2,74	6,23	100
28	15,54	5,75	23,63	2,74	6,23	100
91	17,99	6,16	25,31	2,74	6,23	100

Mantendo a mesma linha de raciocínio, as pastas com incorporação de cinza pesada moída, deveriam ter o mesmo percentual relativo de carbonato de cálcio que o cimento. Entretanto, neste caso, não se tem a mesma base calcinada entre a pasta e o cimento, ou seja, quanto mais rico em cinza é o traço, menos representativo é o percentual obtido da TG para o carbonato de cálcio, pois a massa residual média da cinza calcinada a 1000 °C é igual a 98,17%. Assim, os valores percentuais encontrados na análise termogravimétrica para pasta 50% 11C. 0,35, e transcritos na Tabela 23, tiveram que ser corrigidos conforme Equação 9, descrita no item 3.3.5.1.

Tabela 23: Teores de perda de massa para pasta 50% 11C. 0,35.

Idade de hidratação	Água combinada com os hidratos (%)	Hidróxido de Cálcio (%)		Carbonato de cálcio (%)		Massa residual (%)
		H <sub>2</sub> O	Ca(OH) <sub>2</sub> *	CO <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub> *	
7	8,81	1,69	8,22	4,79	12,85	84,70
28	10,08	1,43	7,11	5,85	16,08	82,64
91	10,71	0,99	5,06	7,97	22,52	80,33

\*Teores já corrigidos para massa residual e multiplicados pela razão entre massas moleculares 4,11 e 2,27, respectivamente.

De posse dos valores multiplicados pelo fator de correção, prosseguem-se as correções da carbonatação, conforme procedimento adotado para pasta de cimento. Os resultados já corrigidos são apresentados na Tabela 24. Essa metodologia é aplicada as demais pastas com incorporação de cinza pesada moída, para só então, serem feitas as devidas comparações entre os diferentes traços dosados neste trabalho.

Tabela 24: Teores de perda de massa, corrigido a carbonatação, para pasta 50% 11C. 0,35.

Idade de hidratação	Água combinada com os hidratos (%)	Hidróxido de Cálcio (%)		Carbonato de cálcio (%)		Massa residual (%)
		H <sub>2</sub> O	Ca(OH) <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	
7	18,88	5,08	20,87	2,74	6,23	100
28	22,13	5,86	24,09	2,74	6,23	100
91	24,20	7,47	30,70	2,74	6,23	100

Os resultados de teor de hidróxido de cálcio e água quimicamente combinada, para todas as pastas com relação a/ag igual a 0,35, estão plotados na Figura 33. Em termos absolutos, observa-se que aos 7 dias de hidratação, a maioria das pastas com incorporação de cinza pesada

moída, obtive teores de hidróxido de cálcio inferiores ao da pasta referência, entretanto apresenta maiores percentuais de hidratos. Esse comportamento não se manteve para as idades de 28 e 91 dias, uma vez que aumentavam conjuntamente os teores de hidróxido de cálcio e água quimicamente combinada das pastas, em relação à pasta referência.

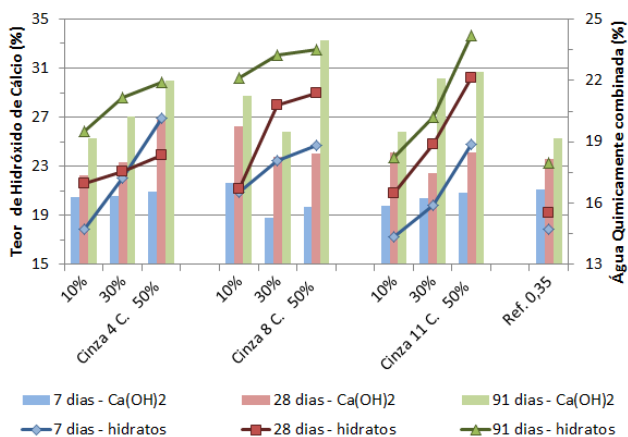


Figura 33: Teor de hidróxido de cálcio e hidratos para as pasta com a/ag 0,35.

Como esperado, o tempo de hidratação influenciou nos teores de hidróxido de cálcio e água quimicamente combinada para todas as pastas, ou seja, à medida que se aumentava o tempo disponibilizado para o cimento se hidratar, mais produtos de hidratação eram formados. A respeito dos teores de substituição, é notória a evolução do grau de hidratação das pastas com aumento dos teores de substituição do cimento por cinza pesada moída. Com relação à granulometria da cinza pesada moída, pode-se perceber que, para os mesmos teores de substituição, a produção de hidróxido de cálcio aumentou sensivelmente para cinza 8 ciclos. O mesmo foi evidenciado para o teor de hidratos, exceto para 50% de substituição de cimento por cinza, sendo a cinza 11 ciclos foi a que obteve os maiores teores de hidratos.

Outro aspecto relevante é o fato de que as pastas não apresentaram as mesmas taxas de aumento de hidróxido de cálcio e hidratos, em relação à pasta referência, ao longo do tempo de hidratação. Um exemplo disso é a pasta 50% 11C. 0,35, a qual apresentou aumentos sucessivos de hidróxido de cálcio para as idades de hidratação, como pode ser observado na Tabela 25. Entretanto seu percentual relativo de hidratos passou de 42 para 34,5 %, entre os 28 e 91 dias,

respectivamente. De forma geral, pode-se afirmar que as pastas com incorporação de cinza 8 e 11 ciclos, obtiveram as maiores taxas de crescimento de hidratos ao 28 dias. Em relação à produção de hidróxido de cálcio, independente da pasta, as maiores taxas ocorreram aos 91 dias de hidratação.

Tabela 25: Percentuais relativos aos teores encontrados na pata Ref. 0,35.

Tempo de hidratação	Patas	10% 4C. 0,35	30% 4C. 0,35	50% 4C. 0,35	10% 8C. 0,35	30% 8C. 0,35	50% 8C. 0,35	10% 11C. 0,35	30% 11C. 0,35	50% 11C. 0,35
7 dias	Ca(OH) <sub>2</sub>	-2,8	-2,4	-0,7	2,7	-11,1	-6,6	-6,3	-3,3	-1,2
	Hidratos	0,2	17,0	36,8	12,5	23,0	28,0	-2,3	8,2	28,4
28 dias	Ca(OH) <sub>2</sub>	-5,7	-1,4	13,4	11,2	0,7	1,9	2,1	-5,0	2,0
	Hidratos	9,2	13,0	18,2	7,5	33,9	37,4	6,2	21,7	42,4
91 dias	Ca(OH) <sub>2</sub>	-0,1	6,8	18,5	13,6	2,2	31,6	2,0	19,3	21,3
	Hidratos	8,3	17,6	21,7	23,0	29,3	30,6	1,3	12,3	34,5

Na Figura 34 são mostrados os teores de hidratos e carbonato de cálcio das pastas com 10% de substituição de cimento por cinza 4, 8 e 11 ciclos e a/ag igual a 0,35 e 0,40. Nota-se que as pastas com relação a/ag 0,40 tiveram os maiores teores de hidróxido de cálcio e hidratos. As pastas com incorporação de cinza pesada moída e relação com a/ag igual a 0,40 tiveram, em média, um aumento de 12,46% para os teores de hidróxido de cálcio, e 7,83% para os hidratos. Em relação às pastas de cimento, o aumento foi de 16,17% e 8,65%, respectivamente.

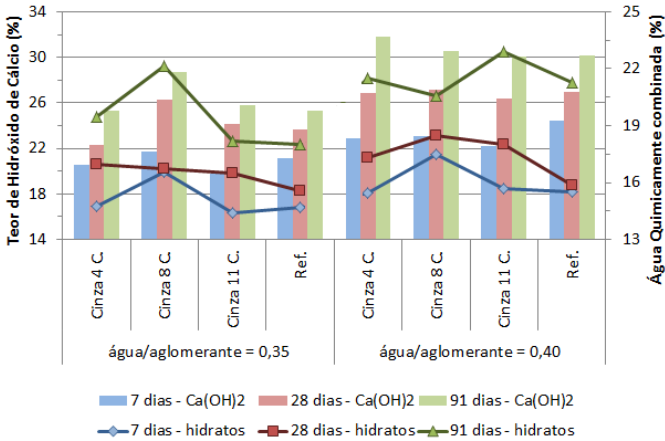


Figura 34: Teor de hidróxido de cálcio e água quimicamente combinada, para as pasta com 10% de substituição de cimento por cinza pesada moída.

#### 4.2.1. Discussão dos resultados da análise termogravimétrica

Dentre os fatores estudados, as alterações mais significativas nos resultados obtidos foram a redução do teor de hidróxido de cálcio e o aumento expressivo da perda de massa, na faixa de temperatura correspondente à decomposição carbonato de cálcio. Esse conjunto de fatores indica a ocorrência de carbonatação das pastas, principalmente quando são comparados os teores de carbonato de cálcio das pastas com os encontrados no cimento anidro.

De maneira sucinta, a carbonatação consiste em transformar íons alcalinos como os cátions de sódio, potássio e, principalmente, de cálcio, em sais de carbonatos, pela ação ácida do dióxido de carbono presente no ar (CASCUDO; CARASEK, 2011). Segundo Taylor (1997), o dióxido de carbono dissolve-se na solução dos poros da pasta de cimento, produzindo íons  $\text{CO}_3^{2-}$ , o qual reage com íon  $\text{Ca}^{2+}$ , para produzir  $\text{CaCO}_3$ . Os íons hidroxila ( $\text{OH}^-$ ) e cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ), necessário para que ocorram as reações, são obtidos pela dissolução do hidróxido de cálcio e pelo decréscimo da relação Ca/Si do C-S-H. No caso descrito anteriormente, tem-se a exposição da carbonatação do hidróxido de cálcio e do C-S-H, porém pode também ocorrer a carbonatação das fases aluminato.

Entretanto, a carbonatação mais relevante é a do hidróxido de cálcio, uma vez que é este o mais solúvel dentre os produtos de hidratação do cimento e também o que mais rapidamente reage com o dióxido de carbono (CASCUDO; CARASEK, 2011). Doravante, todas as correções de carbonatação das pastas se deram sobre o hidróxido de cálcio, tomando como referencial, o teor de carbonato de cálcio do cimento CP V ARI.

Nas análises termogravimétricas, não se pode distinguir a ação pozolânica ou efeito filer da cinza pesada moída. Contudo, pode-se notar que a incorporação da cinza pesada moída aumentou o grau de hidratação das pastas com a/ag igual a 0,35, para as idades de 28 e 91 dias. Entretanto, as maiores taxas de crescimento de hidróxido de cálcio e hidratos não coincidiram nas mesmas idades, indicando possivelmente uma proporção maior para o efeito filer. Essa hipótese estaria de acordo com estudos de Lawrence et al. (2003), os quais acreditam que quando incorporado partículas de adições minerais, a espessura da camada de hidratos formada na superfície dos grãos do cimento é diminuída. Consequentemente, a hidratação do cimento na fase de difusão da água através das camadas de hidratos será facilitada. Segundo Isaia et al. (2003), o efeito pozolânico é mais significativo nas misturas de



concretos com resistência à compressão abaixo de 35 MPa, com idade superior a 91 dias. Contudo para resistência próximas a 65 MPa o efeito filler é mais significativo. Os autores também afirmaram que misturas contendo pozolana, em elevado teores substituição ao cimento Portland (em massa) e próximo de 65 MPa, os valores obtidos para efeito físico excede os efeitos pozolânico tanto aos 28 como aos 91 dias.

As pastas dosadas com relação a/ag igual a 0,40, tiveram uma elevação do grau de hidratação, uma vez que, disponibilizou-se mais água para as reações e possibilitou uma maior mobilidade iônica. Esses resultados estão alinhados com os que foram apresentados por Cook e Hover (1999), os quais afirmam que para uma dada idade de hidratação, a variação da relação a/ag influencia significativamente no grau de hidratação das pastas de cimento.

#### 4.3. Determinação do Teor de Hidróxido de Cálcio Fixado Pelo Método de Chapelle Modificado – ABNT NBR 15895 (2010)

As análises os resultados médios para o índice de atividade pozolânica Chapelle (IAP-C), resumidos na Figura 35, pode-se constatar que existe uma diferença significativa entre os índice de atividade pozolânica em função da granulometria das cinzas moídas. Observa-se que a cinza 4 ciclos alcançou um IAP-C médio de 33, enquanto a cinza 8 ciclos e 11 ciclos, obtiverão valores de 137 e 340 mg, respectivamente, de  $\text{Ca(OH)}_2/\text{g}$  de cinza. O coeficiente de variação do IAP-C para as amostras de cinzas 4, 8 e 11 ciclos de moagem, foram respectivamente, 68, 14 e 14%.

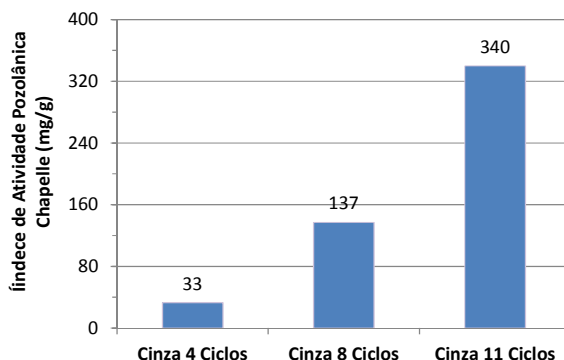


Figura 35: Teor médio de hidróxido de cálcio fixado pela cinza pesada moída 4, 8, e 11 ciclos.

### 4.3.1. Discussões dos resultados do IAP-C

Acredita-se que as reações procedam com a elevação do pH e, consequentemente, aumento da solubilidade dos silicoaluminatos ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ) presentes na fase vítrea da cinza, devido a ação dos íons hidroxila presentes na solução. Por conseguinte, os íons silicatos e aluminatos, em solução, reagem com o íon cálcio para precipitar hidratos sobre os grãos da pozolana (FU et al., 2002; MALEK et al., 2005). Segundo Massazza (1998), os principais fatores que afetam a reatividade das pozolanas são: a natureza das fases reativas; fração vítrea; teor de  $\text{SiO}_2$ ; razão  $\text{Ca(OH)}_2$ /pozolana na mistura; tempo para que ocorra as reações; área superficial; temperatura e relação água/sólidos da mistura.

Assim, pode-se atribuir os diferentes valores IAP-C, para as 3 cinzas moídas, como sendo resultado das suas diferentes distribuições granulométricas, e por consequência suas áreas específicas, uma vez que, todos os outros parâmetros relevantes para ação pozolânica, citados anteriormente, foram mantidos constantes. Essa hipótese está de acordo com os resultados publicados Cheriaf et al. (1999), que avaliam o índice de atividade pozolânica, segundo ABNT NBR 5752 (1992), em função do diâmetro médio de cinzas pesadas moídas. Os valores podem ser observados na Figura 36, onde é mostrada a variação do índice de atividade pozolânica em função do diâmetro médio das partículas. Pode-se perceber que a variação do diâmetro de 16 para 13  $\mu\text{m}$ , faz variar o índice de atividade pozolânica de 0,95 para 1,08, respectivamente, para a mesma relação a/ag.

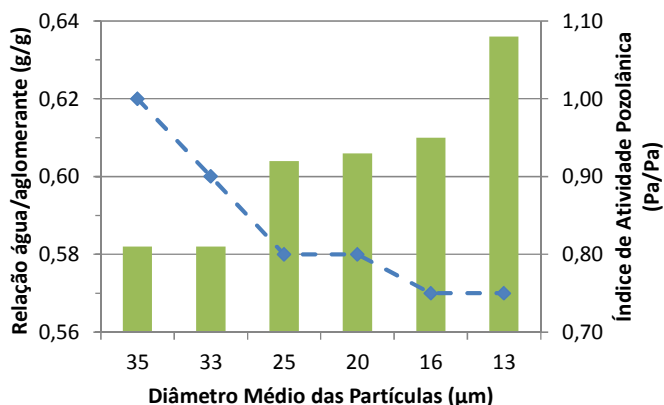


Figura 36: Índice de atividade pozolânica em função do diâmetro médio das partículas. Fonte: adaptado de CHERIAF et al. (1999).

Poder-se-ia discutir algo referente ao encapsulamento dos grãos de cinza pesada moída pela sua fração de carvão que não teve sua combustão plena. Esse fato poderia influenciar a quantidade de cal fixada pelas cinzas, principalmente para ensaios de curta duração como o Chapelle modificado (16 h de reação). Essa camada, inicialmente, poderia retardar o ataque do íon hidroxila aos aluminosilicatos presentes nos grãos de cinza moída e, conseqüentemente, a formação de hidratos. Essa hipótese foi levantada, observando a Figura 13 no item 3.3.1, na qual as distribuições das porcentagens retidas das cinzas pesadas moídas passam de modal para bimodal, à medida que se aumentou o período de moagem. Isso sugere que algumas frações da cinza pesada não estariam diminuindo seu diâmetro de partícula, indicando, possivelmente, uma separação das fases presentes nos grãos de cinza. Entretanto, essa suposição careceu de análises específicas para sua constatação, para melhor explicar o IAP-C das cinzas pesadas moídas.

Os resultados encontrados no ensaio de pozolanicidade pelo método Chapelle modificado não possuem um valor mínimo estabelecido em norma brasileira. A própria ABNT NBR 15895 (2010), que prescreve o método, não estipula limites para ensaio. Contudo, vários autores citam um índice de 330 mg de CaO/ grama de pozolana, como o valor mínimo para classificação do material como ligante em substituição ao cimento, conforme estudos realizados por Raverdy citado por Cincotto (2011). Algumas ressalvas sobre esse índice devem ser feitas: suas análises são realizadas para 1 g de óxido de cálcio (CaO), enquanto a ABNT NBR 15895 (2010) prescreve 2 g, apesar de que 1 g de CaO provavelmente seja suficiente para saturar a solução; outro ponto relevante é a exigência de uma área específica Blaine próxima a 800 m<sup>2</sup>/kg para o material pozolânico.

Assumindo o limite de fixação de 330 mg CaO/ grama de pozolana, existe a necessidade de ser feita a correção para a massa de hidróxido de cálcio, uma vez que, é nessa base de medida que são apresentados os resultados na Figura 35. Conforme citado por Cincotto (2011), bastaria fazer a correção das massas moleculares, ou seja, multiplicar o valor de 330 mg/g por 1,32 (74,09/56,08). Assim, o valor limite para fixação de hidróxido de cálcio, seria 435,6 mg de Ca(OH)<sub>2</sub>/ g de cinza pesada moída. Observa-se que nenhuma das cinzas estudadas alcançou esse resultado. A cinza 11 ciclos que obteve o maior IAP-C ficou, aproximadamente, 22% abaixo desse mínimo corrigido.

A norma Francesa NF P18-513 (2010), que prescreve as definições, requisitos e critérios de conformidade para o metacaulim, semelhante as ABNT NBR 15894-1/2/3 (2010), trás em seu anexo a

descrição do método Chapelle modificado, o qual serviu de referência para a redação da norma brasileira. A NF P18-513 (2010) prescreve como uma das exigências químicas, a fixação de 700 mg de hidróxido de cálcio por grama de metacaulim. Entretanto, nada é dito acerca da aplicabilidade desse critério a outros materiais. Sobre a finura do metacaulim, a norma Francesa limita em 70% ou 95% das partículas serem inferiores a 65  $\mu\text{m}$ . Percebe-se, conforme Tabela 26, que apenas a cinza 4 ciclos não se enquadrrou no limite de 95%, porém todas ficaram dentro do limite de 70%. Assumindo o índice mínimo de 700 mg/g, a cinza 11 ciclos, ficaria 51,4 % abaixo do IAP-C mínimo, ou seja, nenhuma cinza pesada moída alcançaria o índice limite da norma Francesa.

Tabela 26: Valores percentuais de granulometria dos lotes de cinza 4, 8 e 11 ciclos de moagem, obtidos por granulometria a laser

<b>Cinza pesada moída</b>	<b>D<sub>95</sub></b>	<b>D<sub>70</sub></b>
Cinza 4 Ciclos	99,92 ( $\mu\text{m}$ )	53,88 ( $\mu\text{m}$ )
Cinza 8 Ciclos	53,62 ( $\mu\text{m}$ )	28,17 ( $\mu\text{m}$ )
Cinza 11 Ciclos	46,30 ( $\mu\text{m}$ )	20,17 ( $\mu\text{m}$ )

Hoppe Filho (2008) estudou simultaneamente a reatividade da cinza volante pelo método Chapelle em pastas composta de 55% de hidróxido de cálcio p.a. e 45% de cinza volante, com relação água/sólidos igual a 0,60. Segundo o autor, no ensaio de Chapelle houve reação de 17,7% da fase vítrea da cinza volante, já para a pasta hidratada por 6 meses, obteve-se um valor de 21,4%. Com relação às composições da fase amorfa da cinza, o ensaio acelerado propicia maior interação da alumina e ferro amorfos com a cal, enquanto que, na pasta hidratada, a sílica vítrea é a principal responsável pelo consumo de hidróxido de cálcio. Os resultados individuais por composição estão listados na Tabela 27.

Assumindo que a cinza pesada possua uma fração vítrea média de 60,5 %, conforme discutido no item 3.2, o IAP-C para as cinzas 4, 8 e 11 ciclos de moagem ficaria, respectivamente, 55, 226 e 562 mg/g. Esse resultado é relevante na comparação da reatividade de pozolanas, pois é fase vítrea que vai solubilizar e disponibilizar íons para formação de hidratos.

Tabela 27: Percentual correspondente à fração vítrea da cinza volante consumida no ensaio acelerado Chapelle.

Composição química	Amorfos (%)	Fração da fase Vítrea	
		Chapelle (%)	Pasta hidratada (%)
SiO <sub>2</sub>	42,00	8,83	20,36
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,50	100	39,78
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,60	16,15	6,15
Total	49,10	17,70*	21,39*

Fonte: adaptado de HOPPE FILHO (2008).

\* Somatória dos percentuais referente às quantidades de cada composição em relação ao total amorfo.

#### 4.4. Resistência Mecânica à Compressão e Módulo Elástico de Elasticidade à Compressão

Os resultados de resistência à compressão, apresentados nesse subitem, são referentes ao valor potencial das séries de três corpos-de-prova, para as idades especificadas. Julgou-se que as possíveis interferências que poderiam ocorrer durante o ensaio teriam apenas o sentido de diminuiriam os valores de resistência individual de cada unidade devido à elevada resistência mecânica atingida pelos corpos-de-prova.

Para o módulo elástico de elasticidade à compressão os resultados apresentados são valores médios dos pares ensaiados aos 91 dias de idade. Essa escolha de valores médios para o módulo pareceu ser válida, uma vez que as leituras estavam em níveis abaixo da carga de ruptura (50%), o que proporcionaram leituras com pequenas variações entre os pares de corpos-de-prova.

Os valores de resistência à compressão para relação a/ag de 0,35 são apresentados na Figura 37. Observa-se que os valores tiveram um aumento significativo em função do tempo de cura para todas as pastas analisadas. As três misturas que tiveram os maiores ganhos de resistência mecânica, foram as pastas 50% 8C. 0,35 (com ganho de 162,4% dos 7 para os 91 dias); 50% 11C. 0,35 (141,1%); 30% 11C. 0,35 (113,7%). Em contrapartida as pastas que obtiveram os menores percentuais foram 10% 4C. 0,35 (60,2%) e a 30% 4C. 0,35 (49,4%).

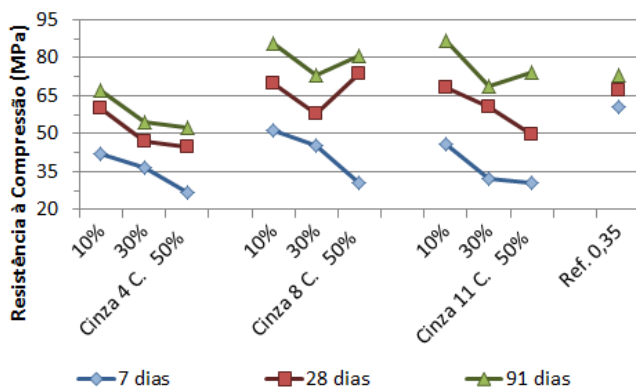


Figura 37: Resistência à compressão de pastas com relação a/ag de 0,35, nas idades 7, 28 e 91 dias (referência, pastas com teores de substituição de 10, 30 e 50% , com cinzas 4, 8 e 11 ciclos de moagem).

Com relação à granulometria, as cinzas 8 e 11 ciclos se destacaram com relação aos seus valores de resistência à compressão comparados com a pasta referência, para as mesmas idades, como pode ser observado na Tabela 28. Nota-se que apenas as cinzas 8 e 11 ciclos, obtiveram varrições percentuais positivas, indicando que alcançaram uma resistência mecânica superior ao da pasta referência. Comparando as duas cinzas 8 e 11 ciclos, em relação às nove combinações possíveis (3 teores de substituição e 3 idades de rompimento), a cinza 8 ciclos obteve superioridade numérica em sete.

Tabela 28: Variação percentual da resistência à compressão das pastas com cinza pesada moída, em relação às pastas referência, para relação a/ag 0,35.

Cinza/ Teor	4 Ciclos			8 Ciclos			11 Ciclos		
	10%	30%	50%	10%	30%	50%	10%	30%	50%
7 dias	-31,0	-39,8	-55,9	-15,4	-25,2	-49,0	-24,5	-47,0	-49,2
28 dias	-10,7	-30,2	-33,9	3,9	-13,8	9,1	1,1	-10,1	-26,4
91 dias	-8,5	-25,6	-28,7	16,8	0,1	10,6	18,8	-6,4	1,4

Na Figura 38 são mostrados os resultados de resistência à compressão das pastas com 10 % de substituição de cimento por cinza, junto com as duas misturas referências, para as relações a/ag de 0,35 e 0,40. Pode-se observar que a maioria das pastas com a/ag igual a 0,35 obtiveram superioridade numérica de resistência à compressão em

relação às pastas com a/ag de 0,40, exceto as constituídas com cinza 4 e 11 ciclos para a idade de 7 dias. Com relação à evolução de resistência ao longo do tempo, referentes aos resultados de 7 aos 91 dias de idade para relação a/ag igual a 0,40, a pasta que obteve a maior evolução de resistência foi a 10% 4C. 0,40 com 89,5%, contra 58,4% da pasta referência de mesma relação a/ag.

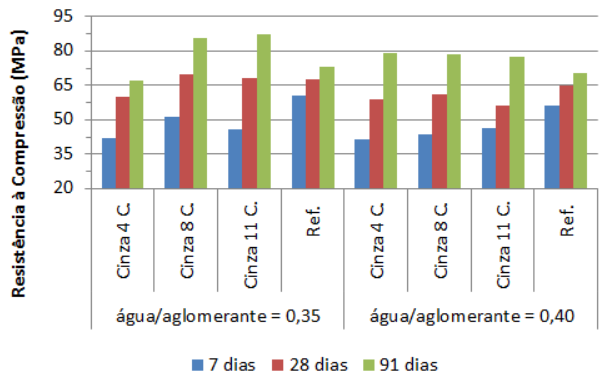


Figura 38: Resistência à compressão de pastas para as idades 7, 28 e 91 dias, com relações a/ag 0,35 e 0,40, com 10% de substituição de cimento por cinza 4, 8 e 11 ciclos de moagem e pastas referências.

Analisando os resultados das pastas com relação a/ag igual a 0,40 pode-se perceber que não houve a mesma disparidade percentual, em relação a pasta referência, entre as granulometrias de cinza pesada moída para um teor de 10% de substituição de cimento. Conforme se pode observar na Tabela 29, todas as granulometrias obtiveram variações percentuais superiores a pasta referência aos 91 dias de idade e inferiores aos 7 e 28 dias de idade.

Tabela 29: Variação percentual da resistência à compressão para as pastas com 10% de substituição de cimento por cinza pesada moída, em relação a pastas referência, para relação a/ag igual a 0,40.

Idade	4 Ciclos	8 Ciclos	11 Ciclos
7 dias	-26,2	-22,9	-17,9
28 dias	-9,1	-5,8	-13,7
91 dias	12,0	11,6	9,5

Os resultados médios de módulo estático de elasticidade à compressão para as pastas com relação a/ag igual a 0,35 aos 91 dias de idade são apresentados na Figura 39. Nota-se que as pastas 30% 11C. 0,35 e 30% 4C. 0,35 obtiveram os maiores aumentos percentuais em relação à pasta referência, alcançando 17,4 e 21,1% respectivamente. Essas mesmas pastas foram as que tiveram os maiores módulos. Porém, por meio de análises estatísticas por comparação múltipla de média, pode-se concluir que não existe diferença significativa entre os resultados numéricos de módulos, com 95% de confiabilidade, para a relação a/ag igual a 0,35.

Com relação aos resultados de módulo de elasticidade para a relação a/ag 0,40, pode-se concluir, com 95% de confiabilidade, que existe diferença significativa entre a médias, e a pasta 10% 4C. 0,40 foi a que alcançou a maior rigidez, com módulo igual a 20,61 GPa, conforme mostrado na Figura 40. Comparando os resultados de módulo de elasticidade das pastas com 10% de substituição, conclui-se com 95% de confiabilidade, que existe superioridade numérica em função da relação a/ag. Assim, as pastas com a/ag 0,35 foram as que obtiveram os maiores módulos, exceto quando comparada com pasta 10% 4C. 0,40, a qual seu resultado de módulo de elasticidade não diferiu dos resultados das pastas com a/ag 0,35, conforme pode ser observado na Tabela 30.

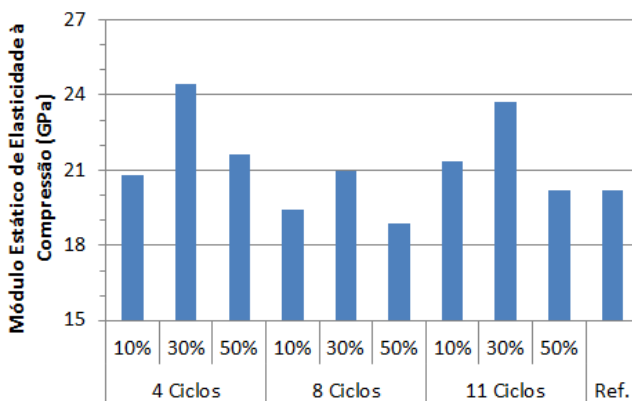


Figura 39: Módulo estático de elasticidade à compressão de pastas com relação a/ag igual a 0,35 aos 91 dias de idade.



Tabela 30: Ordem crescente de valor de módulo de elasticidade, destacando as médias que se diferem conforme Teste de Duncan.

10% 11C. 0,40	Ref. 0,40	10% 8C 0,4	10% 8C 0,35	Ref. 0,35	10% 4C. 0,40	10% 4C. 0,35	10% 11C. 0,35
17,67	18,33	18,47	19,40	20,20	20,61	20,81	21,36

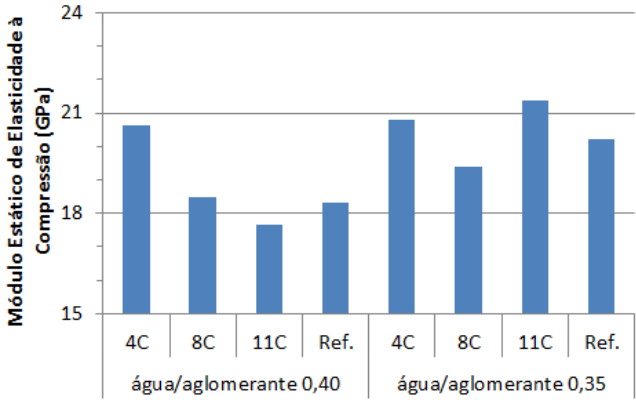


Figura 40: Módulo estático de elasticidade à compressão de pastas com relação a/ag igual a 0,35 e 0,40 aos 91 dias de idade.

**4.4.1. Discussões sobre os resultados de resistência mecânica a compressão e módulo de elasticidade estático à compressão**

A respeito dos valores de resistência mecânica, pode-se perceber que a granulometria das cinzas influenciou positivamente a resistência à compressão das pastas. Nota-se a superioridade das pastas dosadas com cinza 8 e 11 ciclos em relação as pastas com cinza 4 ciclos de moagem, referente a resistência mecânica. Outro aspecto relevante é a evolução da resistência mecânica ao longo do tempo de hidratação, enquanto a pasta referência evoluiu 20,1% entre os 7 aos 91 dias a pasta 50% 8C. 0,35 obteve um ganho na sua resistência à compressão de 162,4%, para o mesmo período.

A evolução da resistência mecânica de pastas com incorporação de cinza é um possível indício de ação pozolânica e física desse material. Conforme estudos realizados por CHERIAF et al. (1999), em pastas de cinza pesada moída e cal existe um ganho de resistência mecânica, atrelado ao consumo de hidróxido de cálcio ao longo do

tempo de hidratação, conforme pode ser observado na Figura 41. De forma geral pode-se dizer que a incorporação das cinzas 8 e 11 ciclos de moagem em pastas de cimento, independente do teor de substituição, aos 91 dias de hidratação, atendem a contento a resistência à compressão, quando comparadas com a pasta referência. Entretanto, vislumbrando a eficiência no processo de moagem das cinzas pesadas, a cinza 8 ciclos apresentou ser o ponto de máxima eficiência em termos de moagem e resistência à compressão.

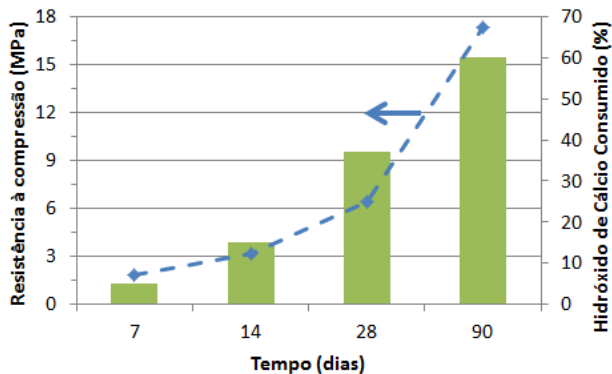


Figura 41: Resistência mecânica de pastas de cal e cinza pesada moída ao longo do tempo de hidratação. Fonte: adaptado de CHERIAF et al. (1999).

A respeito da resistência mecânica das pastas com a/ag igual a 0,40, não se pode notar nenhum fenômeno relevante, além dos já citados. Provavelmente, o aumento da relação a/ag não foi suficiente para alterar as propriedades para o teor de 10% de substituição. Com relação aos resultados de módulo estático de elasticidade à compressão das pastas com a/ag 0,35, pode-se concluir que independente do teor e granulometria, as médias não diferem com 95% de confiabilidade. Pode-se concluir também, que não houve uma relação significativa entre o módulo de elasticidade e a resistência à compressão para todas as pastas estudadas, com 95% de confiabilidade, conforme pode ser visualizado na Figura 42.

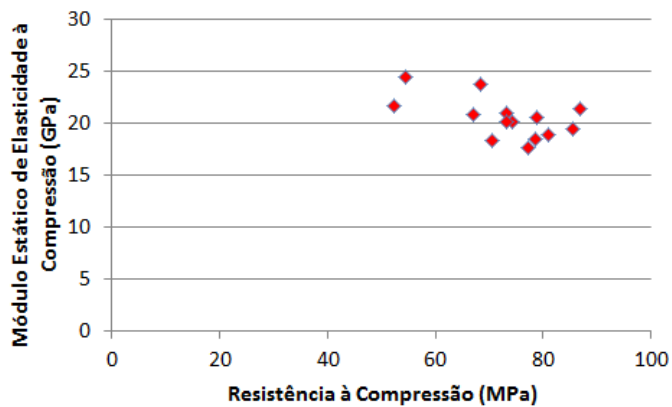


Figura 42: Relação entre módulo de estático de elasticidade à compressão e resistência à compressão para todas as pastas estudadas aos 91 dias de hidratação.

## 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com o trabalho realizado, foi possível tecer algumas conclusões sobre o comportamento da cinza pesada moída, por meio de ensaios de calorimetria de condução, termogravimetria, resistência à compressão e módulo de elasticidade. Neste capítulo são apresentadas as principais conclusões deste trabalho e também sugestões para trabalhos futuros.

### 5.1. Conclusões

Por meio do ensaio de calorimetria de condução e, assumindo o término do período de indução, pode-se perceber que a incorporação de cinza pesada moída, com diferentes teores e granulometrias, tem pouca influência no período de indução das pastas, para mesma relação a/ag. Observou-se que a maior diferença entre esse período para a/ag igual 0,35, foi de 24 min, correspondente entre às pastas com 10% de substituição de cimento por cinza pesada moída por 11 ciclos (4,26 h) e 50% de substituição por cinza pesada moída 8 Ciclos (3,87 h).

Com relação ao calor total liberado pelas pastas em 72 h de análise, em função da massa de cimento, pode-se perceber que houve um acréscimo no calor total liberado, principalmente em função do teor de substituição e granulometria, para o teor de 50% de substituição. Esse fato sugere que a cinza estava acelerando o processo de hidratação do cimento, estando de acordo com os resultados da TG/dTG para a produção de hidratos. Entretanto, cabe salientar que os teores de hidróxido de cálcio foram menores aos 7 dias de idade.

A respeito da análise termogravimétrica, todas as pastas tiveram seus resultados corrigidos referentes aos teores de hidróxido de cálcio e hidratos, uma vez que ficou evidenciada a carbonatação das pastas.

De posse dos percentuais corrigidos e passíveis de comparação entre as diferentes pastas, pode-se concluir que a incorporação de cinza pesada moída aumentou o grau de hidratação das pastas dosadas com relação a/ag igual a 0,35, nas idades de 28 e 91 dias. Essa afirmação foi sustentada pela comparação entre os percentuais de hidróxido de cálcio e hidratos, produzidos pelas pastas com incorporação cinza pesada moída, e os teores apresentados pelas duas pastas de cimento referência. As pastas dosadas com relação a/ag igual a 0,40 obtiveram um aumento maior do grau de hidratação, uma vez que disponibilizou-se mais água para as reações e possibilitou-se uma maior mobilidade iônica.

A análise termogravimétrica associada ao procedimento experimental, não tivera abrangência suficiente para distinguir entre a

ação pozolânica e o efeito filer causado pela incorporação da cinza pesada moída. Analisando a taxa de evolução, referente à pasta de cimento, pode-se observar que as pastas com incorporação de cinza 8 e 11 ciclos, obtiveram as maiores taxas de crescimento de hidratos aos 28 dias. Em relação ao hidróxido de cálcio, independente da cinza pesada moída, as maiores taxas ocorreram aos 91 dias de hidratação. Como a ação pozolânica é mais morosa, em relação à hidratação do cimento Portland, supunha-se que a taxa de hidróxido de cálcio diminuiria ao longo do tempo, e em uma proporção semelhante, seria acrescido os teores de hidratos. Logo, a principal interferência da cinza pesada moída estudada neste trabalho deve-se, possivelmente, ao efeito filer que ela proporciona na pasta.

Por meio do ensaio acelerado (método de Chappelle modificado), pode-se observar que a cinza pesada moída tem capacidade de fixar hidróxido de cálcio, principalmente para as granulometrias mais finas. Porém, não foi possível alcançar o valor mínimo de fixação de hidróxido de cálcio, descrito pela literatura, ficando aproximadamente 22% abaixo. Assumindo que a cinza pesada possua uma fração vítrea média de 60,5%, o IAP-C da cinza 11 ciclos ficaria 562 mg/g.

A respeito dos valores de resistência mecânica, pode-se perceber que a distribuição granulometria mais finas da cinza pesada moída influenciou positivamente a resistência à compressão das pastas. Nota-se a superioridade das pastas com incorporação das cinzas 8 e 11 ciclos frente a cinza 4 ciclos. Outro aspecto relevante é a evolução da resistência mecânica ao longo do tempo de hidratação, enquanto a pasta referência evoluiu 20,1% entre os 7 aos 91 dias, a pasta 50% 8C. 0,35 obteve um aumento na sua resistência à compressão de 162,4%, para o mesmo período, indicando, possivelmente, uma ação conjunta do efeito filer e pozolânico da cinza pesada moída.

De forma geral pode-se dizer que a incorporação de cinza 8 e 11 ciclos de moagem em pastas de cimento, em teores de até 50% de substituição, aos 91 dias de idade, atendem a contento a resistência à compressão, quando comparadas com os resultados da pasta referência. Com relação aos resultados de módulo estático de elasticidade à compressão das pastas com a/ag igual a 0,35, pode-se dizer que independentemente do teor e da granulometria da cinza pesada, os valores médios não diferem significativamente, com 95% de confiabilidade. Também se pode concluir que não houve uma relação significativa entre o módulo de elasticidade e a resistência à compressão, para todas as pastas estudadas neste trabalho, com 95% de confiabilidade.

Dentre as misturas estudadas pode-se concluir que a cinza pesada moída por 8 ciclos foi a que apresentou a maior eficiência em termos de tempo de moagem e resistência à compressão. Assumindo que os custos de moagem são proporcionais ao tempo de moagem, pode-se dizer que cinza pesada moída 11 ciclos tem seu custo de produção 37,5% maior que a cinza pesada 8 ciclos. Em relação aos teores de substituição do cimento Portland, observou-se que podem variar de 10 a 50% (em massa). Os menores teores de substituição são indicados quando estiver visando eficiência na resistência mecânica à compressão, contudo quando se buscar reduzir custos de produção do cimento Portland com a incorporação de adições pozolânicas os maiores teores são os recomendados.

Assim, conclui-se que a cinza pesada moída possui um grande potencial como adição ao clínquer Portland, para composição dos cimentos Portland pozolânicos. Essa afirmativa pode ser confirmada a luz dos resultados de resistência à compressão, e respaldados pelos demais ensaios adotados no programa experimental.

## **5.2. Sugestões para Trabalhos Futuros**

Este trabalho esbarrou em uma série de limitações, as quais foram impostas vislumbrando a exequibilidade das atividades em tempo hábil de uma dissertação de mestrado. Com respeito às limitações citadas anteriormente, pode-se destacar: a limitação no número de misturas, já que seria pertinente o estudo de pastas com cal ou hidróxido de cálcio e cinza pesada moída; pastas com incorporação de adições inertes; e pastas com aditivos promotores de fluidez, uma vez que nos dias atuais é inconcebível uma situação em que se tenha uma pasta de cimento que não possua algum tipo de aditivo químico.

Fazem-se necessários também ensaios do comportamento reológico no estado fresco de pastas com incorporação de cinza pesada moída, para diferentes teores e distribuições granulométricas, assim como estudos de durabilidade no estado endurecido.

Sendo assim, novos trabalhos podem contemplar o presente trabalho a fim de melhor avaliar o material e o seu desempenho em substituição ao cimento Portland.

## REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICA. **NBR 23**: Cimento portland e outros materiais em pó - Determinação da massa específica. Rio de Janeiro, 2001.

\_\_\_\_\_. **NBR 43**: Cimento Portland - Determinação da pasta de consistência normal. Rio de Janeiro, 2003.

\_\_\_\_\_. **NBR NM 65**: Cimento Portland - Determinação do tempo de pega. Rio de Janeiro, 2003.

\_\_\_\_\_. **NBR NM 52**: Agregado miúdo - Determinação da massa específica e massa específica aparente. Rio de Janeiro, 2009.

\_\_\_\_\_. **NBR NM 248**: Agregados - Determinação da composição granulométrica. Rio de Janeiro, 2003.

\_\_\_\_\_. **NBR 5733**: Agregados para concreto – Especificação. Rio de Janeiro, 1991.

\_\_\_\_\_. **NBR MB 5739**: Concreto - Ensaio de compressão de corpos-de-prova cilíndricos. Rio de Janeiro, 2007.

\_\_\_\_\_. **NBR 5751**: Materiais pozolânicos - Determinação de atividade pozolânica - Índice de atividade pozolânica com cal. Rio de Janeiro, 2003.

\_\_\_\_\_. **NBR 5752**: Materiais pozolânicos – Determinação da atividade pozolânica com cimento Portland – Índice de atividade pozolânica com cimento. Rio de Janeiro, 1992.

\_\_\_\_\_. **NBR 5753**: Cimento Portland - Ensaio de pozolanicidade para cimento Portland pozolânico. Rio de Janeiro, 2010.

\_\_\_\_\_. **NBR 5735**: Cimento Portland de alto-forno. Rio de Janeiro, 1991.

\_\_\_\_\_. **NBR 5736**: Cimento Portland pozolânico. Rio de Janeiro, 1991.

\_\_\_\_\_. **NBR 5737**: Cimento Portland resistentes a sulfatos. Rio de Janeiro, 1991.

\_\_\_\_\_. **NBR 7211**: Agregados para concreto - Especificação. Rio de Janeiro, 2009.

- \_\_\_\_\_. **NBR 8522**: Concreto - Determinação do módulo estático de elasticidade à compressão. Rio de Janeiro, 2005.
- \_\_\_\_\_. **NBR 11578**: Cimento Portland composto. Rio de Janeiro, 1991.
- \_\_\_\_\_. **NBR 15894-1**: Metacaulim para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta Parte 1: Requisitos. Rio de Janeiro, 2010.
- \_\_\_\_\_. **NBR 15894-2**: Metacaulim para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta Parte 2: Determinação do índice de desempenho com cimento aos sete dias. Rio de Janeiro, 2010.
- \_\_\_\_\_. **NBR 15894-3**: Metacaulim para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta Parte 3: Determinação da finura por meio da peneira 45 µm. Rio de Janeiro, 2010.
- \_\_\_\_\_. **NBR 12653**: Materiais pozolânicos. Rio de Janeiro, 1992.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C618 - 08a** Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete. Philadelphia, 2008.
- \_\_\_\_\_. **ASTM C150 /C150 M -12**. Standard Specification for Portland Cement. Philadelphia, 2012.
- NORME FRANÇAISE. **NF P18-513**, Métakaolin, addition pouzzolanique pour bétons – Définitions, spécifications, critères de conformité. Norme Française. 2010.
- ANDRADE, L. B.; Rocha, J.C.; Cheriaf, M.: Aspects of moisture kinetics of coal bottom ash in concrete. **Cement and Concrete Research**, Vol 27, 2007. p. 231-241.
- ANDRADE, L. B. **Metodologia de avaliação para uso de cinzas pesadas de termelétrica como agregado natural para concreto**. 2004. 268 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC, 2004.
- BATTAGIN, A. F.; BATTAGIN, I. L. S.: O cimento Portland no Brasil. In: **Materiais de Construção Civil e Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais**. 2º Edição, v. 1, São Paulo. 2010. p. 762-790.
- BATTAGIN, A. F.: Cimento Portland. In: **Concreto: Ciência e Tecnologia**. Editor, Geraldo C. Isaia. 1º Edição, v. 01. Editora Ibracon. São Paulo, 2011. p.185-233.



BIERNACKI, J.J.; WILLIAMS, P. J.; STUTZMAN, P. E.: Kinetics of reaction of calcium hydroxide and fly ash. **ACI Materials Journals**, Vol. 98, Nº 4, p. 340-349, July-August 2001.

CASCUDO, O.; CARASEK. H.; Ação da carbonatação no concreto. In: **Concreto: Ciência e Tecnologia**. Editor, Geraldo C. Isaia. 1º Edição, v. 01. Editora Ibracon. São Paulo. 2011. p.845-885.

CASCUDO, O.; CARASEK. H.; HASPARYK. N. P.: Microestrutura dos materiais cerâmicos. In **Materiais de Construção Civil e Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais**. 1º Edição, v. 1, São Paulo. 2007. p. 321-349

CANPOLAT, F.; YILMAZB, K.; KOSEC, M.M.; SUMERB, YURDUSEVA, M. M.A.: Use of zeolite, coal bottom ash and fly ash as replacement materials in cement production. **Cement and Concrete Research**, Vol 34, 1999. p. 1387-1391.

CHERIAF, M.; ROCHA, J.C.; PÉRA, J.: Pozzolan Properties of Pulverized Coal Combustion Botton ash. **Cement and Concrete Research**, Vol 29, 2004. p. 731-735.

CHIES, F.; SILVA, N. I. W.; ZWONK, O.: Desenvolvimento de blocos e tijolos a partir de cinzas de fundo de carvão - CIPECAL. In: **Coletânea Habitar -Utilização de Resíduos na Construção Habitacional**. 1º Edição, v 04. Editores Janaide Cavalcante Rocha e Vanderley M. John. Porto Alegre – RS. 2003. p. 219-239.

CINCOTTO, M. A.: Reações de Hidratação e Pozolânicas. In: **Concreto: Ciência e Tecnologia**. Editor, Geraldo C. Isaia. 1º Edição, v. 01. Editora Ibracon. São Paulo. 2011. p.185-233.

COOK, R. A.; HOVER, K. C.: Mercury porosimetry of hardened cement pastes. **Cement and Concrete Research** 29 (1999), p. 933–943.

DAL MOLIN, D. C. C.; Adições minerais para concreto estrutural. In: **Concreto – Ensino, Pesquisa e Realizações**. Editor, Geraldo C. Isaia. 1º Edição, v. 01. Editora Ibracon. São Paulo. 2005. p. 345-379.

DAL MOLIN, D. C. C.; Técnicas Experimentais para Estudos da Microestrutura. In: **Materiais de Construção Civil e Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais**. 1º Edição, v. 1, São Paulo. 2007. p. 403-436.

FARIAS, E.R.; **A utilização de misturas solo/cinza pesada na pavimentação - análise de aspectos de comportamento mecânico e ambiental**. 2005. 121p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC, 2005.

FIGUEIREDO, E. P.; Efeito da carbonatação e de cloretos no concreto. In: **Concreto – Ensino, Pesquisa e Realizações**. Editor, Geraldo C. Isaia. 1º Edição, v. 02 São Paulo. Editora Ibracon. 2005. p. 829-856

FU, X.; WANG, Z.; TAO, W.; YANG, C.; HOU, W.; DONG, Y.; WU, X.: Studies on blended cement with a large amount of fly ash. **Cement and Concrete Research**, Vol. 32, Issue 7, p. 1153 – 1159, 2002.

GAVA, G. P.: **Estudo comparativo de diferentes metodologias para avaliação da atividade pozzolânica**. 1999. 137p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Federal, Florianópolis – SC, 1999.

HASPARIK, N. P.: **Investigação de concretos afetados pela reação álcali-agregado e caracterização avançada do gel exsudado**. Porto Alegre. 2005. 326p. Tese (Doutorado em Engenharia Civil). Escola de Engenharia, Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2005.

HOPPE FILHO, J.; CINCOTTO, M. A. Efeitos da cinza volante na resistência à compressão em concretos com alto teor de cinza volante e cal hidratada. In: **Anais do 49º Congresso Brasileiro do Concreto**, 49. 2007, Bento Gonçalves, RS.

HOPPE FILHO, J.: Sistema cimento, cinza volante e cal hidratada: mecanismo de hidratação, microestrutura e carbonatação de concretos, 2008. 318p. Tese Doutorado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo – SP, 2008.

ISAIA, G. C.: A água no concreto. In: **Concreto: Ciência e Tecnologia**. Editor, Geraldo C. Isaia. 1º Edição, v. 01. Editora Ibracon. São Paulo. 2011. p.311-346.

ISAIA, G. C.; GASTALDINI, A. L. G.; MORAES, R.: Physical and pozzolanic action of mineral additions on the mechanical strength of high-performance concrete. **Cement and Concrete Composites**, Vol. 25, p. 69–76, 2003.

KIHARA, Y.; CENTURIONE, S. L.. O cimento Portland. In: **Concreto – Ensino, Pesquisa e Realizações**. Editor, Geraldo C. Isaia. 1º Edição, v. 01. Editora Ibracon. São Paulo. 2005. p. 295-343.

LACERDA, D.I.S.; **Avaliação da reatividade de adições minerais em pasta de cimento portland utilizando calorimetria de fluxo de calor (heat flow calorimetry)**. 2005. 94 p. Dissertação (Mestrado em Ciência na área de geoquímica e petrologia). Universidade Federal do Pará. Belém, 2005.

LAWRENCE, P.; CYR, M.; RINGOT, E.: Mineral admixture in mortars. Effect of inert materials on short-term hydration. **Cement and Concrete Research**, Vol. 33, p. 1939-1947, 2003.

LEANDRO, R.P.; **Estudo laboratorial acerca da possibilidade de aproveitamento da cinza pesada de termelétrica em bases e sub-bases de pavimentos flexíveis**. 2005. 195p. Dissertação (Mestrado). Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo, São Carlos- SP, 2005.

LIVESEY, P.; DONNELLY, A.; TOMLINSON, C.: Measurement of the heat of hydration of cement. **Cement and Concrete Composites**, vol.13, 1991, p.177-185.

LUXÁN, M. P.; MADRUGA, F.; SAAVEDRA, J. : Rapid evaluation of pozzolanic activity of natural products by conductivity measurement. **Cement and Concrete Research**, vol. 19, 1989, p. 63-68.

MALEK, R. I.; KHALIL, Z.H.; IMBABY, S. S.; ROY, D. M.: The contribution of class-F fly ash to the strength of cementitious mixtures. **Cement and Concrete Research**, Vol. 35, Issue 6, p. 1152 – 1154, 2005.

MALHOTRA, V. M.; MEHTA, P. K.. **Pozzolanic and Cementitious Materials. Advances in concrete technology**. v.1, Gordon and Breach Publishers, 1996.

MALHOTRA, V. M.; RAMEZANIANPOUR, A. A.. **Fly ash in concrete**. 2a edição. Ottawa, Ontario Canadá. Materials Technology Laboratory, CANMET, Natural Resources Canada, 1994.

MASSAZZA, f.: Pozzolana and Pozzolanic Cements. In: HEWLETT, P.C. (Ed.). **Lea's Chemistry of Cement and Concrete**, 4.ed. London: Arnold, 1998, Cap.10, p.472-635.

MEHTA, K.; MONTEIRO, P.. **Concreto – Microestrutura, Propriedades e Materiais**. 3ª edição. São Paulo – SP. Editora Ibracon, 2008.

MOSTAFA, N. Y.; BROWN, P. W.: Heat of hydration of high reactive pozzolans in blended cements: Isothermal conduction calorimetry.

**Thermochimica Acta**, Vol. 435, Issue 2, p. 162-167, 2005.

NEVILLE, A. M. **Propriedades do Concreto**. 2ª Edição. São Paulo – SP. Editora PINI, 1997.

ODLER, I. Hydration, setting and hardening of Portland cement. In: HEWLETT, P.C. **Lea's Chemistry of Cement and Concrete**, 4.ed. London: Arnold, 1998, Cap.6. p.241-297. (Ed.).

PAAMA, L.; PITKÄNEN, I.; RÖNKKÖMÄKI, H.; PERÄMÄKI, P.: Thermal and infrared spectroscopy characterization of historical mortars. **Thermochimica Acta**, 320, 1998, p.127-133.

PAULON, V. A.; A microestrutura do concreto convencional. In: **Concreto – Ensino, Pesquisa e Realizações**. Editor, Geraldo C. Isaia. 1º Edição, v. 01. Editora Ibracon. São Paulo. 2005. p. 584-604.

PAULON, V. A. **Estudos da zona de transição entre a pasta de cimento e o agregado**. São Paulo: USP, 1991. 190p. Tese (Doutorado em Engenharia Civil). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 1991.

QUARCIONI, V. A. **Influência da cal hidratada nas idades iniciais da hidratação do cimento Portland – estudo em pasta**. 2008. 188 p. Tese (Doutorado em Engenharia Civil). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2008.

RAMACHANDRAN, V.S; MALHOTRA. V. M; JOLICOEUR. C; SPIRATOS. N.. **Superplasticizers: properties and applications in concrete**. 1º Edição. Ottawa, Ontario Canadá. Materials Technology Laboratory, CANMET, Natural Resources Canada, 1998.

REPETTE, W L ; SIQUEIRA, L. M. ; CRUZ, A. G. F. ; PALOMBO, M. G. ; DALMORO, J. A. . Uso de cinza pesada na produção de concreto autoadensável. In: **VI Congresso de Inovação Tecnológica em Energia Elétrica** (VI CITENEL), 2011, Fortaleza. Anais do VI Congresso de Inovação Tecnológica em Energia Elétrica (VI CITENEL). Fortaleza : ANEEL, 2011b. v. 1. p. 1-8.

REPETTE, W. L.: Concreto autoadensável. In: **Concreto: Ciência e Tecnologia**. Editor, Geraldo C. Isaia. 1º Edição, v. 01. Editora Ibracon. São Paulo. 2011a. p.1769-1806.

REPETTE, W. L.; SAKAMOTO, C. K.; SIQUEIRA, L. V. M.; ONGHERO, L.; DALMORO, A. J.; PALOMBO, M. G. Estudo da influência da adição de cinza pesada na reologia e resistência à compressão de pastas de cimento autoadensáveis. In: **Anais do 52º Congresso Brasileiro do Concreto**. Fortaleza - CE, 2010.

REPETTE, W.L., DALMORO, A. J. **Utilização de cinzas volante e pesada na produção de concreto auto-adensável de elevado desempenho para uso na construção e manutenção de obras civis** - Relatório Final – Projeto de Pesquisa PD-0403-0007/2008, ANEEL Ciclo 2008. Set. 2011c. p. 93.

ROCHA, J.C. **Aproveitamento de cinzas volantes e pesadas para produção de concretos usinados, blocos e pavimentos de concretos**. Relatório final do convênio GS-15/99 – Gerasul, Aneel, UFSC, Florianópolis-SC, 2001.

SALVADOR, F.S.; ROCHA, J.C.; ANDRADE, L.B.; CHERIAF, M. Análise da influência de cinzas pesada como agregado miúdo em concreto na absorção capilar e retração plástica. In: **XI Encontro Nacional de Tecnologia no Ambiente Construído** – ENTAC, 2006. Florianópolis – SC, 2006.

SANTOS, S. **Produção e avaliação do uso de pozolanas com baixo teor de carbono obtida da cinza da casca do arroz residual para concreto de alto desempenho**. 2006. 187p. Tese (Doutorado em Engenharia Civil). Escola de Engenharia, Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Santa Catarina, 2005.

SANTOS, W. **Avaliação da cinza “pesada” gerada no complexo termoeletrico Jorge Lacerda para uso em aterros de trecho da duplicação da BR-101**. 2008. 60p. Trabalho de conclusão de curso. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC, 2008.

SILVA, A.J. **Estudo da viabilidade de utilização da cinza pesada em adição ao concreto compactado com rolo (CCR) destinado a camada de base de pavimentos híbridos**. 2006. 180p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC, 2006.

SILVA, D. A. **Efeitos dos polímeros hec e eva na microestrutura de pastas de cimento Portland**. 2001. 263p. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais). Programa de Pós-graduação em Ciências e

Engenharia dos Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina, 2001.

SILVA, N. I. W; CALARGE, L. M.; CHIES, F.; MALLMANN, J. E.; ZWONOK O. Caracterização de cinzas volantes para aproveitamento cerâmico. **Cerâmicas**. São Paulo, v. 45, n. 296, p. 184-187. 1999.

SILVA. M.G.: Cimento Portland com adições minerais. In: **Materiais de Construção Civil e Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais**. Editor: Geraldo Isaia. 1º Edição, v. 1, São Paulo. 2007. p. 761-793.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO: Anuário da produção de cimento do ano de 2009. Relatório, 2011.

POWERS, T. C. Structure and Physical Properties of Hardened Portland Cement Paste. **Journal Of the American Ceramic Society** vol. 41, 1-7p. 1958.

TAYLOR, H. F. W.: **Cement cheimstry**. 2ª edição. London: Thomas Telford Publishing, 1997.

## APÊNDICES

### Apêndice A: Tabelas resultantes das curvas termogravimétricas.

Tabela 31: Teores de perda de massa, corrigidos a carbonatação, para pasta Ref. 0,35.

Idade de hidratação	Água combinada com os hidratos (%)	Hidróxido de Cálcio (%)		Carbonato de cálcio (%)		Massa residual (%)
		H <sub>2</sub> O	Ca(OH) <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	
7	14,71	5,14	21,12	2,74	6,23	100
28	15,54	5,75	23,63	2,74	6,23	100
91	17,99	6,16	25,31	2,74	6,23	100

Tabela 32: Teores de perda de massa, já corrigidos para massa residual, para pasta 10% 4C. 0,35.

Idade de hidratação	Água combinada com os hidratos (%)	Hidróxido de Cálcio (%)		Carbonato de cálcio (%)		Massa residual (%)
		H <sub>2</sub> O	Ca(OH) <sub>2</sub> *	CO <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub> *	
7	11,06	3,08	15,53	4,29	11,95	81,56
28	12,47	3,25	16,75	4,44	12,61	79,84
91	13,88	3,12	16,60	5,64	16,53	77,36

\*Teores já corrigidos para massa residual e multiplicados pela razão entre massas moleculares 4,11 e 2,27, respectivamente.

Tabela 33: Teores de perda de massa, corrigidos a carbonatação, para pasta 10% 4C. 0,35.

Idade de hidratação	Água combinada com os hidratos (%)	Hidróxido de Cálcio (%)		Carbonato de cálcio (%)		Massa residual (%)
		H <sub>2</sub> O	Ca(OH) <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	
7	14,74	4,99	20,53	2,74	6,23	100
28	16,97	5,42	22,28	2,74	6,23	100
91	19,49	6,15	25,29	2,74	6,23	100

Tabela 34: Teores de perda de massa, já corrigidos para massa residual, para pasta 30% 4C. 0,35.

Idade de hidratação	Água combinada com os hidratos (%)	Hidróxido de Cálcio (%)		Carbonato de cálcio (%)		Massa residual (%)
		H <sub>2</sub> O	Ca(OH) <sub>2</sub> *	CO <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub> *	
7	10,61	2,55	12,75	4,58	12,63	82,26
28	10,69	2,36	11,93	5,79	16,19	81,17
91	12,42	2,14	11,24	7,13	20,67	78,31

\*Teores já corrigidos para massa residual e multiplicados pela razão entre massas moleculares 4,11 e 2,27, respectivamente.

Tabela 35: Teores de perda de massa, corrigidos a carbonatação, para pasta 30% 4C. 0,35.

Idade de hidratação	Água combinada com os hidratos (%)	Hidróxido de Cálcio (%)		Carbonato de cálcio (%)		Massa residual (%)
		H <sub>2</sub> O	Ca(OH) <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	
7	17,21	5,01	20,61	2,74	6,23	100
28	17,56	5,67	23,30	2,74	6,23	100
91	21,15	6,58	27,04	2,74	6,23	100

Tabela 36: Teores de perda de massa, já corrigidos para massa residual, para pasta 50% 4C. 0,35.

Idade de hidratação	Água combinada com os hidratos (%)	Hidróxido de Cálcio (%)		Carbonato de cálcio (%)		Massa residual (%)
		H <sub>2</sub> O	Ca(OH) <sub>2</sub> *	CO <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub> *	
7	9,49	1,57	7,71	5,02	13,57	83,91
28	8,59	1,46	7,19	6,74	18,39	83,21
91	9,97	1,14	5,77	7,82	21,90	81,07

\*Teores já corrigidos para massa residual e multiplicados pela razão entre massas moleculares 4,11 e 2,27, respectivamente.

Tabela 37: Teores de perda de massa, corrigidos a carbonatação, para pasta 50% 4C. 0,35.

Idade de hidratação	Água combinada com os hidratos (%)	Hidróxido de Cálcio (%)		Carbonato de cálcio (%)		Massa residual (%)
		H <sub>2</sub> O	Ca(OH) <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	
7	20,13	5,10	20,96	2,74	6,23	100
28	18,37	6,52	26,79	2,74	6,23	100
91	21,89	7,30	29,99	2,74	6,23	100

Tabela 38: Teores de perda de massa, já corrigidos para massa residual, para pasta 10% 8C. 0,35.

Idade de hidratação	Água combinada com os hidratos (%)	Hidróxido de Cálcio (%)		Carbonato de cálcio (%)		Massa residual (%)
		H <sub>2</sub> O	Ca(OH) <sub>2</sub> *	CO <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub> *	
7	12,21	3,33	17,05	4,06	11,47	80,39
28	12,07	3,22	16,80	6,05	17,46	78,66
91	15,22	3,07	16,85	6,76	20,49	74,94

\*Teores já corrigidos para massa residual e multiplicados pela razão entre massas moleculares 4,11 e 2,27, respectivamente.



Tabela 39: Teores de perda de massa, corrigidos a carbonatação, para pasta 10% 8C. 0,35.

Idade de hidratação	Água combinada com os hidratos (%)	Hidróxido de Cálcio (%)		Carbonato de cálcio (%)		Massa residual (%)
		H <sub>2</sub> O	Ca(OH) <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	
7	16,55	5,28	21,68	2,74	6,23	100
28	16,71	6,39	26,27	2,74	6,23	100
91	22,12	7,00	28,75	2,74	6,23	100

Tabela 40: Teores de perda de massa, já corrigidos para massa residual, para pasta 30% 8C. 0,35.

Idade de hidratação	Água combinada com os hidratos (%)	Hidróxido de Cálcio (%)		Carbonato de cálcio (%)		Massa residual (%)
		H <sub>2</sub> O	Ca(OH) <sub>2</sub> *	CO <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub> *	
7	11,11	2,55	12,70	3,90	10,74	82,45
28	12,33	2,40	12,38	5,66	16,13	79,62
91	13,44	1,94	10,28	6,95	20,30	77,67

\*Teores já corrigidos para massa residual e multiplicados pela razão entre massas moleculares 4,11 e 2,27, respectivamente.

Tabela 41: Teores de perda de massa, corrigidos a carbonatação, para pasta 30% 8C. 0,35.

Idade de hidratação	Água combinada com os hidratos (%)	Hidróxido de Cálcio (%)		Carbonato de cálcio (%)		Massa residual (%)
		H <sub>2</sub> O	Ca(OH) <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	
7	18,10	4,57	18,77	2,74	6,23	100
28	20,81	5,79	23,81	2,74	6,23	100
91	23,25	6,29	25,86	2,74	6,23	100

Tabela 42: Teores de perda de massa, já corrigidos para massa residual, para pasta 50% 8C. 0,35.

Idade de hidratação	Água combinada com os hidratos (%)	Hidróxido de Cálcio (%)		Carbonato de cálcio (%)		Massa residual (%)
		H <sub>2</sub> O	Ca(OH) <sub>2</sub> *	CO <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub> *	
7	8,88	1,84	8,90	4,33	11,57	84,95
28	9,82	1,56	7,74	5,74	15,71	82,88
91	10,42	1,01	5,17	8,65	24,56	79,93

\*Teores já corrigidos para massa residual e multiplicados pela razão entre massas moleculares 4,11 e 2,27, respectivamente.

Tabela 43: Teores de perda de massa, corrigidos a carbonatação, para pasta 50% 8C. 0,35.

Idade de hidratação	Água combinada com os hidratos (%)	Hidróxido de Cálcio (%)		Carbonato de cálcio (%)		Massa residual (%)
		H <sub>2</sub> O	Ca(OH) <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	
7	18,83	4,80	19,72	2,74	6,23	100
28	21,36	5,86	24,08	2,74	6,23	100
91	23,49	8,10	33,31	2,74	6,23	100

Tabela 44: Teores de perda de massa, já corrigidos para massa residual, para pasta 10% 11C. 0,35.

Idade de hidratação	Água combinada com os hidratos (%)	Hidróxido de Cálcio (%)		Carbonato de cálcio (%)		Massa residual (%)
		H <sub>2</sub> O	Ca(OH) <sub>2</sub> *	CO <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub> *	
7	10,82	3,07	15,38	4,04	11,16	82,07
28	12,01	3,09	15,99	5,52	15,80	79,37
91	12,96	2,76	14,61	6,70	19,59	77,60

\*Teores já corrigidos para massa residual e multiplicados pela razão entre massas moleculares 4,11 e 2,27, respectivamente.

Tabela 45: Teores de perda de massa, corrigidos a carbonatação, para pasta 10% 11C. 0,35.

Idade de hidratação	Água combinada com os hidratos (%)	Hidróxido de Cálcio (%)		Carbonato de cálcio (%)		Massa residual (%)
		H <sub>2</sub> O	Ca(OH) <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	
7	14,38	4,81	19,78	2,74	6,23	100
28	16,51	5,87	24,13	2,74	6,23	100
91	18,22	6,28	25,81	2,74	6,23	100

Tabela 46: Teores de perda de massa, já corrigidos para massa residual, para pasta 30% 11C. 0,35.

Idade de hidratação	Água combinada com os hidratos (%)	Hidróxido de Cálcio (%)		Carbonato de cálcio (%)		Massa residual (%)
		H <sub>2</sub> O	Ca(OH) <sub>2</sub> *	CO <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub> *	
7	9,78	2,29	11,36	5,00	13,70	82,92
28	11,33	2,31	11,72	5,47	15,36	80,89
91	11,64	1,66	8,76	8,93	26,07	77,77

\*Teores já corrigidos para massa residual e multiplicados pela razão entre massas moleculares 4,11 e 2,27, respectivamente.

Tabela 47: Teores de perda de massa, corrigidos a carbonatação, para pasta 30% 11C. 0,35.

Idade de hidratação	Água combinada com os hidratos (%)	Hidróxido de Cálcio (%)		Carbonato de cálcio (%)		Massa residual (%)
		H <sub>2</sub> O	Ca(OH) <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	
7	15,92	4,97	20,43	2,74	6,23	100
28	18,90	5,46	22,44	2,74	6,23	100
91	20,20	7,34	30,18	2,74	6,23	100

Tabela 48: Teores de perda de massa, já corrigidos para massa residual, para pasta 50% 11C. 0,35.

Idade de hidratação	Água combinada com os hidratos (%)	Hidróxido de Cálcio (%)		Carbonato de cálcio (%)		Massa residual (%)
		H <sub>2</sub> O	Ca(OH) <sub>2</sub> *	CO <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub> *	
7	8,81	1,69	8,22	4,79	12,85	84,70
28	10,08	1,43	7,11	5,85	16,08	82,64
91	10,71	0,99	5,06	7,97	22,52	80,33

\*Teores já corrigidos para massa residual e multiplicados pela razão entre massas moleculares 4,11 e 2,27, respectivamente.

Tabela 49: Teores de perda de massa, corrigidos a carbonatação, para pasta 50% 11C. 0,35.

Idade de hidratação	Água combinada com os hidratos (%)	Hidróxido de Cálcio (%)		Carbonato de cálcio (%)		Massa residual (%)
		H <sub>2</sub> O	Ca(OH) <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	
7	18,88	5,08	20,87	2,74	6,23	100
28	22,13	5,86	24,09	2,74	6,23	100
91	24,20	7,47	30,70	2,74	6,23	100

Tabela 50: Teores de perda de massa, corrigidos a carbonatação, para pasta Ref. 0,40.

Idade de hidratação	Água combinada com os hidratos (%)	Hidróxido de Cálcio (%)		Carbonato de cálcio (%)		Massa residual (%)
		H <sub>2</sub> O	Ca(OH) <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	
7	15,514	5,94	24,41	2,74	6,23	100
28	15,876	6,55	26,91	2,74	6,23	100
91	21,289	7,33	30,13	2,74	6,23	100

Tabela 51: Teores de perda de massa, já corrigidos para massa residual, para pasta 10% 4C. 0,40.

Idade de hidratação	Água combinada com os hidratos (%)	Hidróxido de Cálcio (%)		Carbonato de cálcio (%)		Massa residual (%)
		H <sub>2</sub> O	Ca(OH) <sub>2</sub> *	CO <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub> *	
7	11,48	3,51	17,86	4,26	11,97	80,75
28	12,45	3,20	16,86	6,26	18,19	78,09
91	14,69	3,04	16,84	7,98	24,39	74,28

\*Teores já corrigidos para massa residual e multiplicados pela razão entre massas moleculares 4,11 e 2,27, respectivamente.

Tabela 52: Teores de perda de massa, corrigidos a carbonatação, para pasta 10% 4C. 0,40.

Idade de hidratação	Água combinada com os hidratos (%)	Hidróxido de Cálcio (%)		Carbonato de cálcio (%)		Massa residual (%)
		H <sub>2</sub> O	Ca(OH) <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	
7	15,44	5,57	22,88	2,74	6,23	100
28	17,32	6,54	26,88	2,74	6,23	100
91	21,48	7,75	31,85	2,74	6,23	100

Tabela 53: Teores de perda de massa, já corrigidos para massa residual, para pasta 10% 8C. 0,40.

Idade de hidratação	Água combinada com os hidratos (%)	Hidróxido de Cálcio (%)		Carbonato de cálcio (%)		Massa residual (%)
		H <sub>2</sub> O	Ca(OH) <sub>2</sub> *	CO <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub> *	
7	12,73	3,28	17,00	4,64	13,27	79,35
28	13,10	3,04	16,19	6,59	19,36	77,26
91	14,20	3,06	16,71	7,59	22,92	75,16

\*Teores já corrigidos para massa residual e multiplicados pela razão entre massas moleculares 4,11 e 2,27, respectivamente.

Tabela 54: Teores de perda de massa, corrigidos a carbonatação, para pasta 10% 8C. 0,40.

Idade de hidratação	Água combinada com os hidratos (%)	Hidróxido de Cálcio (%)		Carbonato de cálcio (%)		Massa residual (%)
		H <sub>2</sub> O	Ca(OH) <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	
7	17,48	5,62	23,08	2,74	6,23	100
28	18,48	6,62	27,19	2,74	6,23	100
91	20,58	7,44	30,58	2,74	6,23	100

Tabela 55: Teores de perda de massa, já corrigidos para massa residual, para pasta 10% 11C. 0,40.

Idade de hidratação	Água combinada com os hidratos (%)	Hidróxido de Cálcio (%)		Carbonato de cálcio (%)		Massa residual (%)
		H <sub>2</sub> O	Ca(OH) <sub>2</sub> *	CO <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub> *	
7	11,60	3,20	16,31	4,62	13,02	80,58
28	12,87	3,10	16,37	6,19	18,07	77,83
91	15,60	3,18	17,56	6,93	21,16	74,30

\*Teores já corrigidos para massa residual e multiplicados pela razão entre massas moleculares 4,11 e 2,27, respectivamente.

Tabela 56: Teores de perda de massa, corrigidos a carbonatação, para pasta 10% 11C. 0,40.

Idade de hidratação	Água combinada com os hidratos (%)	Hidróxido de Cálcio (%)		Carbonato de cálcio (%)		Massa residual (%)
		H <sub>2</sub> O	Ca(OH) <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	
7	15,71	5,40	22,21	2,74	6,23	100
28	18,03	6,41	26,34	2,74	6,23	100
91	22,90	7,31	30,03	2,74	6,23	100